



**Tiago João Almeida Caetano**

Licenciado em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

## **Estudo de Otimização da Técnica XRF para Identificação de Ligas Metálicas em Partículas de Motores**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Eng.<sup>a</sup> Sónia Isabel da Conceição Lopes,  
Responsável do Risco e Segurança,  
TAP Manutenção e Engenharia

Coorientador: Prof. Dr. Mário Fernando José Eusébio,  
Professor Auxiliar,  
Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNL

Júri: Presidente: Prof. Dr. Pedro Miguel Calado Simões,  
Professor Auxiliar com Agregação,  
Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNL

Arguente: Dr. Luís Miguel Spencer de Sá Lima,  
Especialista em Técnicas de Análise Instrumental,  
Paralab, S.A.

Vogal: Eng.<sup>a</sup> Sónia Isabel da Conceição Lopes,  
Responsável do Risco e Segurança,  
TAP Manutenção e Engenharia



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro, 2018**



**Tiago João Almeida Caetano**

Licenciado em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

# **Estudo de Otimização da Técnica XRF para Identificação de Ligas Metálicas em Partículas de Motores**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Eng.<sup>a</sup> Sónia Isabel da Conceição Lopes,  
Responsável do Risco e Segurança,  
TAP Manutenção e Engenharia

Coorientador: Prof. Dr. Mário Fernando José Eusébio,  
Professor Auxiliar,  
Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNL

Júri: Presidente: Prof. Dr. Pedro Miguel Calado Simões,  
Professor Auxiliar com Agregação,  
Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNL

Arguente: Dr. Luís Miguel Spencer de Sá Lima,  
Especialista em Técnicas de Análise Instrumental,  
Paralab, S.A.

Vogal: Eng.<sup>a</sup> Sónia Isabel da Conceição Lopes,  
Responsável do Risco e Segurança,  
TAP Manutenção e Engenharia

**Setembro, 2018**



## **Estudo de Otimização da Técnica XRF para Identificação de Ligas Metálicas em Partículas de Motores**

Copyright © Tiago João Almeida Caetano, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



*Na verdade, só se sabe, quando se conhece pouco.  
Com o conhecimento, aumenta a dúvida.*

Johann Wolfgang von Goethe  
(*Maximen und Reflexionen, Aus Kunst und Altertum, 1826*)





## AGRADECIMENTOS

---

O presente trabalho resulta da realização de um estágio de 6 meses na TAP Manutenção e Engenharia (TAP M&E) e encerra um ciclo de formação em Engenharia Química e Bioquímica, iniciado há 5 anos. Torna-se símbolo de um percurso povoado de excelentes pessoas que comigo caminharam, motivaram e me instigaram a fazer sempre mais e melhor. A todos endereço a minha enorme gratidão.

Agradeço, particularmente, aos meus orientadores de estágio de dissertação: à Eng.<sup>a</sup> Sónia Lopes pela oportunidade de estágio, pelas sugestões, sentido prático e investimento, de tempo e sabedoria, devotados a este projeto. Agradeço também ao Professor Dr. Mário Eusébio pelo constante acompanhamento e exigência construtiva, incutindo sempre o pensamento crítico e profundidade de análise.

Um agradecimento a toda a equipa do laboratório Físico-Químico da TAP M&E: à Maria José e ao Sílvio pela colaboração direta com este projeto; além disto, e dirigindo-me, também, aos restantes membros da equipa: a Irene, o Paulo, o Ascenso, agradeço o simpático acolhimento, a disponibilidade em transmitir conhecimentos, tornando mais fácil e prazeroso o desenvolvimento do trabalho proposto.

Ao António, Nídia, Ricardo, Sara e Susana, companheiros de jornada, de quem levo uma amizade, que permanecerá, quando esta etapa de 5 anos se tornar numa feliz lembrança. Também agradecer à Margarida, por embora separados por percursos distintos, presente, pela amizade de sempre, nas conquistas e vicissitudes.

Endereço também uma palavra de reconhecimento aos meus pais, pilares de todo o caminho que percorri. Agradeço por tudo, em particular, pelo esforço em me proporcionarem todas as condições para cumprir todas as etapas até aqui. À minha irmã e avó Leonor, obrigado.

Por último, agradeço aos meus avós, ausentes no corpo, mas que constantemente vigiam este seu neto, torcendo pelo seu sucesso.

A todos, muito obrigado.



## RESUMO

---

Nos motores de avião, libertam-se partículas metálicas para o sistema de lubrificação que resultam de fenómenos de interação entre as superfícies de peças móveis ou em contacto com o óleo lubrificante. Estas partículas entram no sistema de lubrificação e são, posteriormente, capturadas em bujões magnéticos, detetores elétricos ou filtros. As limalhas recolhidas são remetidas ao laboratório Físico-Químico da TAP M&E, onde se procede à identificação da liga metálica da partícula, após conhecimento da sua composição química através de análise XRF num equipamento de EDXRF.

Foi realizado um estudo com base nos relatórios emitidos nos últimos quatro anos e verificou-se que não se identificou a liga metálica em 67% das partículas analisadas. Esta elevada taxa de não-identificação requer verificações mais abrangentes ao motor, baseadas noutros indicadores menos precisos, o que implica custos económicos, tempos de manutenção alargados, não se cumprindo o objetivo do controlo de partículas por XRF.

Verificou-se a adequabilidade da técnica XRF para a análise das partículas de motor e efetuou-se um trabalho de otimização dos procedimentos preparativos de amostras e dos próprios métodos de quantificação utilizados pelo espectrómetro. Os resultados obtidos no estudo de otimização de procedimentos revelam que é possível melhorar o número de identificações em 350% se: 1) se utilizar porta-amostras que não necessitem de fixação da partícula com fita adesiva J-Lar®; 2) se efetuar a limpeza das partículas com um solvente apolar; 3) se aplicar os métodos semi-quantitativos produzidos neste estudo e 4) se identificar as ligas das partículas com base nos seus intervalos de especificação de composição.

Apesar da implementação destas ações de melhoria se repercutir positivamente nos resultados das análises XRF, não é possível atestar a adequabilidade da técnica pois: 1) as pontuações mais elevadas das quantificações dentro de especificação, para todos os tipos de liga, rondam os 60%; 2) os limites de deteção instrumental estão compreendidos entre 0,20% (cobre na liga C17200) e 2,52% (tungsténio na liga E-Z20WC10) muito elevados em comparação com dados bibliográficos (ppm); 3) verifica-se o não aparecimento de certos picos de analitos marcadores leves em três aços e um alumínio e 4) a especificação do aparelho EDXRF não abrange tamanhos de amostra inferiores a 200  $\mu\text{m}$ .

Aponta-se a técnica analítica SEM-EDS, orçada em cerca de oitenta mil euros, como a melhor alternativa àquela que se encontra implementada, tendo como referência: 1) literatura da especialidade, 2) a criticidade inerente à falha de um componente e 3) os custos que se evitam com a identificação precisa da liga e, consequentemente, do componente comprometido. Esta solução fica completamente paga se evitar apenas uma retirada do motor para uma inspeção geral, que tem um custo estimado de um milhão e quinhentos mil euros.

**Palavras-chave:** Identificação de ligas metálicas, XRF, tamanho de partículas, resolução espacial, intensidade de radiação, SEM-EDS



## ABSTRACT

---

In aircraft engines, metallic particles are released into the lubrication system resulting from interaction phenomena between the surfaces of moving parts or in contact with lubricating oil. These particles enter into the lubrication system and are subsequently captured on magnetic plugs, electrical detectors or filters. The collected chips are sent to the Physical & Chemical laboratory of TAP M&E, where the metal alloy of the particle is identified, after knowledge of its chemical composition through XRF analysis in an EDXRF equipment.

A study was carried out based on the reports issued over the last four years and it has been observed that the metal alloy has not been identified in 67% of the particles analysed. This high rate of non- identifications requires a more comprehensive engine checks, based on other less accurate indicators, which implies economic costs, extended maintenance times, not fulfilling the purpose of particles control by XRF.

It has been observed the suitability of XRF technique for the analysis of engine chips and a work was done to optimize the sample preparation procedures and its own quantification methods used by a spectrometer. The results obtained in the optimization study of methods reveal that it is possible to improve the number of identifications at 350% if: 1) it is used sample holders which did not need chip fixing with J-Lar® adhesive tape; 2) the chips are cleaned with a non-polar solvent; 3) it is applied the semi-quantitative methods produced in this study and 4) it is identified the particle alloys based on its composition specification intervals.

Despite the implementation of these improvement actions have positive effects on the results of the XRF analyses, it is not possible to attest the suitability of the technique because: 1) the highest scores of quantifications within the specification, for all types of alloy, lie around the 60%; 2) the instrument detection limits range between 0,20% (copper alloy C17200) and 2,52% (tungsten alloy E-Z20WC10) very high as compared with bibliographic data (ppm); 3) it has been noticed the non-appearance of certain peaks of light markers elements in three steels and one aluminium and 4) the specification of EDXRF equipment does not cover sample sizes smaller than 200 µm.

It is pointed out the analytical technique SEM-EDS, budgeted at about eighty thousand euros, as the best alternative to that one which is implemented, with reference to 1) specialised literature, 2) the criticality inherent to the failure of a component and 3) the costs which are avoided with the accurate alloy identification and consequently of the undermined component. This solution is fully paid if is avoided only an engine removal for a general inspection, which has an estimated cost of one million five hundred thousand euros.

**Keywords:** Identification of metallic alloys, XRF, particle size, spatial resolution, radiation intensity, SEM-EDS



# ÍNDICE DE CONTEÚDOS

|   |            |
|---|------------|
| <b>1. ENQUADRAMENTO E MOTIVAÇÃO .....</b>   | <b>1</b>   |
| 1.1. TAP MANUTENÇÃO E ENGENHARIA (M&E): VISÃO GERAL.....                                    | 1          |
| 1.2. PROCEDIMENTO TÉCNICO E TRAMITAÇÃO.....   | 2          |
| 1.3. DEFINIÇÃO DO PROBLEMA E OBJETIVOS DE ESTUDO.....                                       | 6          |
| <b>2. FUNDAMENTOS DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X .....</b>                                     | <b>9</b>   |
| 2.1. PRODUÇÃO DE RAIOS-X .....  | 9          |
| 2.2. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X .....   | 10         |
| 2.3. INTERAÇÕES DA RADIAÇÃO INCIDENTE: DISPERSÃO .....                                      | 12         |
| 2.4. INTERAÇÕES DA RADIAÇÃO INCIDENTE: ABSORÇÃO E TRANSMISSÃO .....                         | 13         |
| 2.5. TECNOLOGIAS DE DETECÇÃO DE RADIAÇÃO SECUNDÁRIA .....                                   | 13         |
| <b>3. REVISÃO DE LITERATURA .....</b>   | <b>15</b>  |
| 3.1. EVOLUÇÃO DA TÉCNICA E ESTADO DA ARTE DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X .....                 | 15         |
| 3.2. COMPARAÇÃO DE TÉCNICAS .....   | 18         |
| 3.3. TÉCNICAS DE MICROANÁLISE SEM-EDS E M-XRF .....   | 20         |
| 3.4. ARTIFÍCIOS NOS ESPECTROS .....   | 22         |
| 3.5. TRANSMITÂNCIA E ATENUAÇÃO DE RAIOS-X .....   | 23         |
| 3.6. EFEITOS DE RUGOSIDADE E TAMANHO DA PARTÍCULA.....                                      | 26         |
| 3.7. EFEITO DE MATRIZ E ESPESSURA .....   | 26         |
| 3.8. MÉTODOS DE QUANTIFICAÇÃO.....  | 29         |
| <b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>   | <b>31</b>  |
| 4.1. EQUIPAMENTO INSTALADO.....   | 31         |
| 4.2. TIPOS E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS .....   | 32         |
| 4.3. MÉTODOS DE QUANTIFICAÇÃO: PERFIS DE ANÁLISE E PARÂMETROS .....                         | 35         |
| 4.4. REFORMULAÇÃO DAS TABELAS DE ESPECIFICAÇÃO DE LIGAS.....                                | 41         |
| 4.5. ANÁLISE DE PARTÍCULAS REAIS POR SEM-EDS.....   | 42         |
| 4.6. LIMITES DE DETECÇÃO INSTRUMENTAL.....  | 42         |
| 4.7. SÍNTESE E ARTICULAÇÃO DAS METODOLOGIAS.....  | 42         |
| <b>5. DISCUSSÃO DE RESULTADOS .....</b>   | <b>45</b>  |
| 5.1. LEVANTAMENTO DE CAUSAS-RAIZ DA NÃO IDENTIFICAÇÃO DE LIGAS EM PARTÍCULAS METÁLICAS..... | 45         |
| 5.2. INFLUÊNCIA DO PORTA-AMOSTRAS NA IDENTIFICAÇÃO DAS LIGAS METÁLICAS DAS PARTÍCULAS.....  | 45         |
| 5.3. DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MÉTODOS DE ANÁLISE.....                                       | 49         |
| 5.4. INFLUÊNCIA DA SUJIDADE DAS PARTÍCULAS NAS ANÁLISES.....                                | 58         |
| 5.5. VALIDAÇÃO DE PROCEDIMENTOS A IMPLEMENTAR.....  | 63         |
| 5.6. APURAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE PARTÍCULAS REAIS POR SEM-EDS.....                  | 69         |
| 5.7. CALIBRAÇÃO E LIMPEZA DA JANELA DE BERÍLIO PELO OPERADOR.....                           | 73         |
| 5.8. HETEROGENEIDADE DA AMOSTRA (PARTÍCULAS DE MÚLTIPLAS FONTES).....                       | 75         |
| 5.9. OUTRAS CAUSAS-RAIZ SEM AÇÕES DE MELHORIA ASSOCIADAS .....                              | 76         |
| 5.10. LIMITES DE DETECÇÃO INSTRUMENTAL.....   | 77         |
| 5.11. CÁLCULO DO VALOR DE ESPESSURA INFINITA.....   | 79         |
| <b>6. CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO.....</b>                                    | <b>81</b>  |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>  | <b>85</b>  |
| <b>APÊNDICE A : ESPECTROS DAS LIGAS METÁLICAS DE ESTUDO .....</b>                           | <b>91</b>  |
| <b>APÊNDICE B : RESULTADOS PARA SELEÇÃO DE MÉTODOS .....</b>                                | <b>103</b> |
| <b>APÊNDICE C : COMPOSIÇÕES PARA VALIDAÇÃO DE NOVO PROCEDIMENTO .....</b>                   | <b>117</b> |
| <b>APÊNDICE D : CÁLCULO DE LIMITES DE DETECÇÃO INSTRUMENTAL .....</b>                       | <b>119</b> |
| <b>APÊNDICE E : CÁLCULO DO VALOR DE ESPESSURA INFINITA .....</b>                            | <b>121</b> |





# ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1.1: Quotas de produção da TAP M&E .....  | 2  |
| Figura 1.2: Monitorização do sistema de óleo em motores de avião .....   | 3  |
| Figura 1.3: Exemplo de um bujão magnético .....  | 4  |
| Figura 1.4: Diagrama genérico de decisão após avaliação visual de limalhas recolhidas .....                    | 4  |
| Figura 1.5: Diagrama de decisão para motores CFM-56, após recolha de partículas .....                          | 5  |
| Figura 1.6: Modelo de cartão utilizado para fixação de partículas .....  | 6  |
| Figura 1.7: Relação entre os parâmetros de desgaste e as características das partículas emitidas .....         | 6  |
| Figura 1.8: Resultados de análises XRF realizadas no laboratório Físico-Químico da TAP M&E .....               | 7  |
| Figura 2.1: Esquema simplificado do funcionamento de um tubo de raios-X .....                                  | 10 |
| Figura 2.2: Produção de raios-X por <i>Bremsstrahlung</i> .....  | 10 |
| Figura 2.3: Mecanismo de fluorescência de raios-X. ....  | 11 |
| Figura 2.4: Diagrama de níveis de energia e transições raios-X .....   | 11 |
| Figura 2.5: Rendimento de fluorescência de raios-X e do eletrão Auger .....                                    | 12 |
| Figura 2.6: Representação esquemática da dispersão de Compton. ....  | 12 |
| Figura 2.7: Esquema comparativo dos principais tipos de espectrómetros de raios-X .....                        | 13 |
| Figura 2.8: Esquema completo do sistema EDXRF .....  | 14 |
| Figura 3.1: Número de artigos publicados anualmente, no período 1980-2017, por técnica analítica .....         | 17 |
| Figura 3.2: Comparação entre as quotas de publicações por áreas científicas para SEM-EDS e $\mu$ -XRF .....    | 18 |
| Figura 3.3: Métodos analíticos, suas resoluções espaciais e gama de frações mássicas .....                     | 19 |
| Figura 3.4: Comparação entre colimadores e concentradores capilares .....                                      | 20 |
| Figura 3.5: Comparação dos coeficientes de atenuação mássicos de vários gases .....                            | 24 |
| Figura 3.6: Variação da transmitância de janelas de berílio .....  | 24 |
| Figura 3.7: Comparação da transmitância de janelas de grafeno e berílio .....                                  | 25 |
| Figura 3.8: Transmitância de filmes utilizados na preparação de amostras para análise por XRF .....            | 25 |
| Figura 3.9: Esquematização dos efeitos de matriz .....   | 27 |
| Figura 3.10: Influência dos efeitos de matriz na intensidade de radiação característica emitida pelo ferro ... | 27 |
| Figura 3.11: Relação entre a intensidade de fluorescência, efeitos de matriz e espessura da amostra .....      | 28 |
| Figura 3.12: Métodos aplicados na análise quantitativa por espectrometria XRF .....                            | 29 |
| Figura 4.1: Espectrómetro instalado: EDXRF ED2000 - Oxford Instruments .....                                   | 31 |
| Figura 4.2: Fotografias das partículas utilizadas nas diversas tarefas de otimização da técnica XRF .....      | 33 |
| Figura 4.3: Porta-Amostras utilizados nos trabalhos .....  | 34 |
| Figura 4.4: Fita J-Lar® .....  | 34 |
| Figura 4.5: Pormenor da câmara de análise e carrossel de amostras. ....  | 34 |
| Figura 4.6: Metodologia seguida no estudo de otimização da técnica de XRF .....                                | 43 |
| Figura 5.1: Diagrama de causa-e-efeito .....   | 45 |
| Figura 5.2: Câmara de análise e pormenor do óculo .....  | 46 |
| Figura 5.3: Espectro resultante da análise do porta-amostras + fita J-Lar® sem qualquer partícula .....        | 47 |
| Figura 5.4: Influência da fita J-Lar® nos picos característicos dos elementos leves do alumínio .....          | 48 |
| Figura 5.5: Influência da fita J-Lar® nos picos característicos dos elementos leves do aço .....               | 49 |
| Figura 5.6: Pontuações para seleção do melhor método para a análise de aços. ....                              | 50 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 5.7: Pontuações totais para agrupamentos de métodos para análise de aços .....                       | 51 |
| Figura 5.8: Espectro obtido na análise de uma partícula de aço Z12CNDV12.....                               | 52 |
| Figura 5.9: Espectro obtido na análise de uma partícula de aço 17-4 PH.....                                 | 53 |
| Figura 5.10: Pontuações para seleção do melhor método para a análise de ligas de cobre. ....                | 54 |
| Figura 5.11: Pontuações para seleção do melhor método para a análise de alumínio. ....                      | 55 |
| Figura 5.12: Número de analitos dentro de especificação, considerando as ligas de alumínio estudadas. ...   | 56 |
| Figura 5.13: Algoritmo de pré-análise, via análise espectral, para seleção do método de análise .....       | 57 |
| Figura 5.14: Algoritmo de pré-análise, via inspeção visual, para seleção do método de análise.....          | 57 |
| Figura 5.15: Influência da sujidade superficial nos picos característicos do alumínio Al2024-T3 .....       | 60 |
| Figura 5.16: Influência da sujidade superficial nos picos característicos do aço M50.....                   | 61 |
| Figura 5.17: Influência da sujidade superficial nos picos característicos do cobre C17200.....              | 62 |
| Figura 5.18: Fotografias das partículas utilizadas na validação do novo procedimento.....                   | 67 |
| Figura 5.19: Identificações das ligas metálicas das partículas testadas.....                                | 69 |
| Figura 5.20: Resultados da análise das partículas pelo procedimento em vigor e pelo novo procedimento. .... | 69 |
| Figura 5.21: Imagem de microscopia eletrónica das partículas reais e marcação da análise pontual. ....      | 70 |
| Figura 5.22: Espectros resultantes da análise das partículas reais por SEM-EDS. ....                        | 71 |
| Figura 5.23: Espectros resultantes da análise das partículas reais por XRF clássico.....                    | 72 |
| Figura 5.24: Influência da calibração periódica com PPCS .....  | 74 |
| Figura 5.25: MES ( <i>Multi-Element Sample</i> ). ....  | 74 |
| Figura 5.26: Localização da janela secundária de segurança. ....  | 75 |
| Figura 5.27: Microfotografias de várias partículas de motor. ....   | 76 |

## ÍNDICE DE TABELAS

---

|   |    |
|---|----|
| Tabela 2.1: Comparação entre EDXRF e WDXRF .....  | 14 |
| Tabela 4.1: Ligas utilizadas nas diversas tarefas de otimização da técnica XRF e as suas composições .... | 32 |
| Tabela 4.2: Elementos químicos considerados no método Oxford Metals Majors + Traces .....                 | 35 |
| Tabela 4.3: Elementos químicos considerados no método Oxford Metals Majors + Traces (continuação) ...     | 36 |
| Tabela 4.4: Perfis de varrimento utilizados nos novos métodos .....                                       | 37 |
| Tabela 4.5: Níveis dos factores variados nas famílias de métodos TOP e TOP* .....                         | 37 |
| Tabela 4.6: Métodos TOP e TOP* produzidos e detalhe dos níveis dos factores .....                         | 38 |
| Tabela 4.7: Linhas características dos analitos a observar na quantificação e suas energias .....         | 38 |
| Tabela 4.8: Tempos de medição dos métodos TOP e TOP* .....  | 39 |
| Tabela 4.9: Linhas características consideradas para efeitos de overlap .....                             | 39 |
| Tabela 4.10: Resumo das condições de análise dos métodos TOP* .....                                       | 41 |
| Tabela 4.11: Resumo das condições de análise dos métodos TOP .....  | 41 |
| Tabela 5.1: Quantificações por tipo de porta-amstras para a partícula de Al 2024-T3 .....                 | 46 |
| Tabela 5.2: Quantificações por tipo de porta-amstras para a partícula de M50 .....                        | 48 |
| Tabela 5.3: Verificação de sobreposição de picos característicos .....                                    | 52 |
| Tabela 5.4: Influência da sujidade superficial nas quantificações da partícula de alumínio Al2024-T3..... | 59 |
| Tabela 5.5: Influência da sujidade superficial nas quantificações da partícula de aço M50.....            | 59 |
| Tabela 5.6: Influência da sujidade superficial nas quantificações da partícula de cobre C17200.....       | 60 |
| Tabela 5.7: Heurísticas conhecidas e aplicadas pelos analistas na observação dos espectros .....          | 63 |
| Tabela 5.8: Composição química de ligas metálicas presentes em motores .....                              | 64 |
| Tabela 5.9: Composição química de ligas metálicas presentes em motores (continuação) .....                | 65 |
| Tabela 5.10: Composição química de ligas metálicas presentes em motores (continuação) .....               | 66 |
| Tabela 5.11: Comparação das quantificações resultantes das análises por SEM-EDS e XRF .....               | 73 |
| Tabela 5.12: Limites de deteção instrumental (pior caso).....   | 78 |
| Tabela 5.13: Valores típicos de LOD's para ligas de ferro .....   | 78 |
| Tabela 5.14: Valores de espessura infinita para as amostras em estudo .....                               | 79 |



## GLOSSÁRIO

---

|                      |   |
|----------------------|---|
| <b>AAS</b>           | <i>Atomic Absorption Spectroscopy</i><br>(Espectroscopia de Absorção Atômica)   |
| <b>AES</b>           | <i>Atomic Emission Spectroscopy</i><br>(Espectroscopia de Emissão Atômica)  |
| <b>AMS</b>           | <i>Aerospace Material Specification</i>   |
| <b>BSED</b>          | <i>Backscattered Electron Detector</i><br>(Detetor de Eletrões Retrodifundidos)   |
| <b>c</b>             | Velocidade da Luz no Vácuo  |
| <b>cps</b>           | Contagens por segundo   |
| <b>EDXRF</b>         | <i>Energy Dispersive X-ray Fluorescence</i><br>(Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia)  |
| <b>ESEM</b>          | <i>Environmental Scanning Electron Microscopy</i><br>(Microscopia Eletrônica de Varrimento Ambiental)   |
| <b>GE</b>            | <i>General Electric</i>   |
| <b>h</b>             | Constante de Planck   |
| <b>ICP- MS</b>       | <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i><br>(Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente)  |
| <b>ICP- OES</b>      | <i>Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry</i><br>(Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente)  |
| <b>ILD</b>           | <i>Instrumental Limit of Detection</i><br>(Limite de Detecção Instrumental)   |
| <b>keV</b>           | Kilo Eletrão-Volt   |
| <b>kV</b>            | Kilovolts   |
| <b>LIBS</b>          | <i>Laser-Induced Breakdown Spectroscopy</i><br>(Espectroscopia de Plasma Induzido por Laser)  |
| <b>LLD</b>           | <i>Lower Limits of Detection</i><br>(Limite Inferior de Detecção)   |
| <b>LOD</b>           | <i>Limits of Detection</i><br>(Limites de Detecção)   |
| <b>MES</b>           | <i>Multi-Elements Sample</i><br>(Padrão Multielementos)   |
| <b>m<sub>l</sub></b> | Número Quântico de Momento Angular  |
| <b>m<sub>s</sub></b> | Número Quântico de <i>Spin</i>  |
| <b>MPS</b>           | Manual de Procedimentos   |
| <b>MRO</b>           | <i>Maintenance, Repair &amp; Overhaul</i>   |
| <b>NAA</b>           | <i>Neutron Activation Analysis</i><br>(Análise por Ativação com Neutrões)   |
| <b>PIXE</b>          | <i>Particle Induced X-Ray Emission</i><br>(Emissão de Raios-X Induzidos por Partículas)   |
| <b>PPCS</b>          | <i>Peak Position Check Sample</i>   |
| <b>SDD</b>           | <i>Silicon Drift Detector</i>   |
| <b>SEM-EDS</b>       | <i>Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy Analysis</i><br>(Microscopia Eletrônica de Varrimento com Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia) |

|                                 |  |
|---------------------------------|--|
| <b>SIMS</b>                     | <i>Secondary Ion Mass Spectrometry</i><br>(Espectrometria de Massa de Iões Secundários)                            |
| <b>STEM</b>                     | <i>Scanning Transmission Electron Microscope</i><br>(Microscopia Eletrônica de Varrimento por Transmissão)         |
| <b>SRXRF</b>                    | <i>Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence</i><br>(Fluorescência de Raios-X por Radiação de Sincrotrão)           |
| <b>TRXRF</b>                    | <i>Total Reflection X-ray Fluorescence</i><br>(Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total)                        |
| <b>TOP</b>                      | ( <u>T</u> empo de varrimento, definição de <u>O</u> verlaps e associação de <u>P</u> adrão)                       |
| <b>UV</b>                       | Ultravioleta   |
| <b>XRF</b>                      | <i>X-ray Fluorescence</i><br>(Fluorescência de Raios-X)  |
| <b>WDXRF</b>                    | <i>Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence</i><br>(Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Comprimento de Onda) |
| <b>Z</b>                        | Número Atômico   |
| <b><math>\lambda</math></b>     | Comprimento de Onda  |
| <b><math>\mu\text{A}</math></b> | Microamperes   |
| <b><math>\mu</math> – XRF</b>   | <i>Micro X-ray Fluorescence</i><br>(Micro Fluorescência de Raios-X)  |

# 1. ENQUADRAMENTO E MOTIVAÇÃO

---

## 1.1. TAP Manutenção e Engenharia (M&E): Visão Geral

A TAP surge em 1945, então designada por Transportes Aéreos Portugueses, SGPS, S.A.. Empresa estatal, inicia a atividade comercial já no ano de 1946 assegurando, com recurso a duas aeronaves Douglas DC-3, as rotas Lisboa-Madrid e o serviço aéreo colonial entre Lisboa, Luanda - Angola e Lourenço Marques (atual Maputo) - Moçambique. A companhia Aérea Portuguesa, que já conta 73 anos, tem oscilado entre o domínio público e o privado: Em 1953 assiste-se à sua primeira privatização, tendo sido revertida em 1975.

Em 1974, a manutenção da TAP torna-se a primeira MRO (*Maintenance, Repair & Overhaul*) europeia a realizar manutenção e revisão geral nos motores dos Boeing 747. Durante os anos 80, a TAP entra numa década de modernização da sua frota com a substituição dos aviões Boeing 707 e 747 por aviões Lockheed L-1011 TriStar e Airbus A310 nas rotas de longo curso. No final dos anos 1990, ocorre nova modernização e expansão de frota com a substituição dos aviões Boeing 727, 737 e os Lockheed TriStar por Airbus A319, A320, A321 e A340 e, já na década de 2000, chegam os Airbus A330. Estas substituições dotam a TAP de uma frota constituída exclusivamente por aviões Airbus.

Já nos anos 2000, em concreto em 2005, a TAP torna-se membro da *Star Alliance* (uma das maiores alianças mundiais para a cooperação entre companhias aéreas). No mesmo ano, a empresa passa a designar-se TAP Portugal, substituindo a marca TAP Air Portugal. Esta designação viria a ser recuperada em 2017. A TAP Manutenção e Engenharia recebe, em 2007, o galardão "*Best Engine/Aircraft Source of Repair for the NATO AWACS Maintenance Program*".

Recentemente, em 2015, A TAP Air Portugal é privatizada: o consórcio *Atlantic Gateway* adquire uma participação de 61% da empresa, os restantes 39% mantêm-se na esfera estatal. Em 2017, o estado português recupera o posto de acionista maioritário, passando a deter 50% das ações. Os restantes 50% são distribuídos entre o consórcio *Atlantic Gateway* e os colaboradores com participações de 45% e 5%, respetivamente.

A atual frota da TAP Air Portugal é constituída por 71 aeronaves Airbus das famílias A319, A320, A320neo, A321, A321neo, A330 e A340. A privatização trouxe a promessa da expansão da frota, pela compra de 53 aeronaves novas: 15 A320neo, 24 A321neo e 14 A330-900neo. O primeiro, um avião A320neo, deste novo lote de aviões foi entregue à TAP Air Portugal em abril de 2018.

Esta frota é totalmente assistida pela TAP Manutenção e Engenharia (TAP M&E). Com bases em Lisboa, Rio de Janeiro e Porto Alegre, a TAP M&E adota como visão o conceito Care2Quality que assenta em três grandes pilares: Segurança, Qualidade e a Relação da organização com todas as partes interessadas: de clientes a colaboradores, passando pelas autoridades e fornecedores, numa ótica de compromisso com a comunidade e o ambiente.

Esta visão reflete-se na oferta comercial da TAP M&E, sendo transversal a todos os serviços e produtos, que se agrupam em 4 grandes áreas técnicas: Care2Airframe, Care2Engines, Care2Components e Care2Engineering. Estes programas de serviços de assistência técnica englobam: manutenção de linha, manutenção de base, manutenção e reparação de motores, manutenção e reparação de componentes, gestão da continuidade da aeronavegabilidade, suporte de engenharia e formação. Estes serviços são prestados em conformidade com os requisitos do fabricante, a Airbus, nas famílias de aeronaves A300-600, A310, A330, A340, A320, a CFM<sup>1</sup>, nos motores CFM56-3, -5A, -5B, -5C e -7B e a GE (*General Electric*) nos motores CF6-80C2/A/B/E1. Na TAP M&E Brasil, e para responder às exigências e modelos em operação aérea, no mercado Americano, existem, além dos modelos Airbus supracitados, serviços de manutenção dedicados aos modelos Boeing B727, B737 CL, B737 NG, BBJ, B767 e Embraer EMB120, ERJ135/145, E-JET170/175/190/19.

---

<sup>1</sup> A CFM International trata-se de uma 50/50 joint venture entre a Safran Aircraft Engines (antiga Snecma: *Société Nationale d'Étude et de Construction de Moteurs d'Aviation*) e a GE (*General Electric*) para produção do motor CFM56.

A manutenção da frota TAP representa cerca de 60%-70% do total de produção sendo que a manutenção das frotas de terceiros varia entre 30%-40% da produção total. A produção da TAP M&E, por área de manutenção, apresenta a distribuição patente na Figura 1.1.

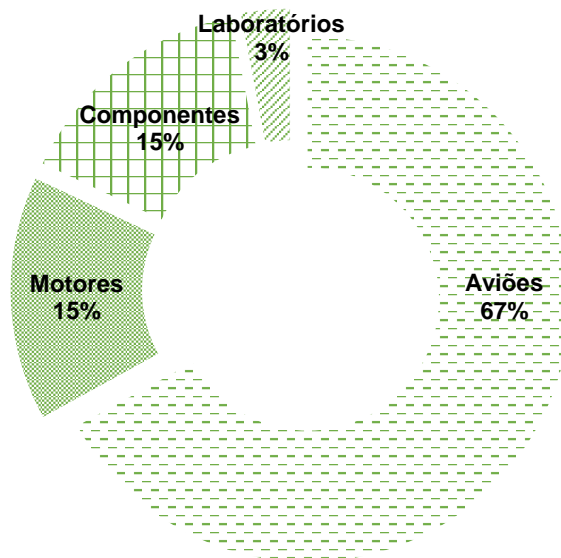


Figura 1.1: Quotas de produção da TAP M&E por áreas de manutenção [1].

A produção da TAP M&E Portugal está localizada no reduto TAP, em Lisboa. Este trabalho/tese desenvolve-se no Laboratório Físico-Químico, que se insere na unidade orgânica *Quality and Safety*.

## 1.2. Procedimento Técnico e Tramitação

A monitorização do sistema de óleo de lubrificação tem-se revelado uma importante técnica para avaliação da condição dos componentes mecânicos do motor que, sendo peças móveis, são banhados pelo óleo. De facto, é esta metodologia que permite, indiretamente, conjecturar acerca da saúde do motor do avião, numa ótica de deteção atempada de avarias, com especial vantagem para a segurança em voo.

Esta metodologia tem um evidente e positivo impacto económico já que, permite um planeamento de paragens para manutenção (*Shop Visit*), evitando os elevados custos que acarreta a remoção urgente de um motor (*Unscheduled Engine Removal*) fora da base e a complicada operação logística que, passa não só pela paragem do avião e reescalonamento de ligações, como também pela deslocação de mão-de-obra qualificada e de outro reator [2], o que causa transtornos à operação de uma companhia aérea com impacto último na satisfação do cliente.

O programa de monitorização em questão pressupõe que quando existe um processo de desgaste de um componente lubrificado, as partículas metálicas resultantes dessa degradação entram em circulação no sistema de óleo, ficando retidas em bujões magnéticos, detetores elétricos ou filtros. Importa perceber se o desgaste é consequência de alguma alteração nas características físico-químicas do próprio óleo com efeitos no efeito lubrificante deste [2]. Em síntese, o programa de controlo do sistema de lubrificação de reatores pode subdividir-se nas 3 seguintes categorias [3]:

1. Controlo do sistema de óleo em voo.  
(Leitura e registo de pressão, temperatura e quantidade de óleo).
2. Monitorização da condição dos componentes do motor percorridos pelo óleo.  
(Inclui inspeção e recolha de partículas através de: A) filtros de óleo, bujões magnéticos e detetores elétricos e B) recolha de amostras de óleo do reservatório).
3. Controlo da condição e propriedades do próprio óleo.  
(Recolha de amostras de óleo do reservatório deste).

Na Figura 1.2, apresenta-se a esquematização do programa supracitado, complementado com algumas técnicas analíticas empregues em cada tipo de monitorização.



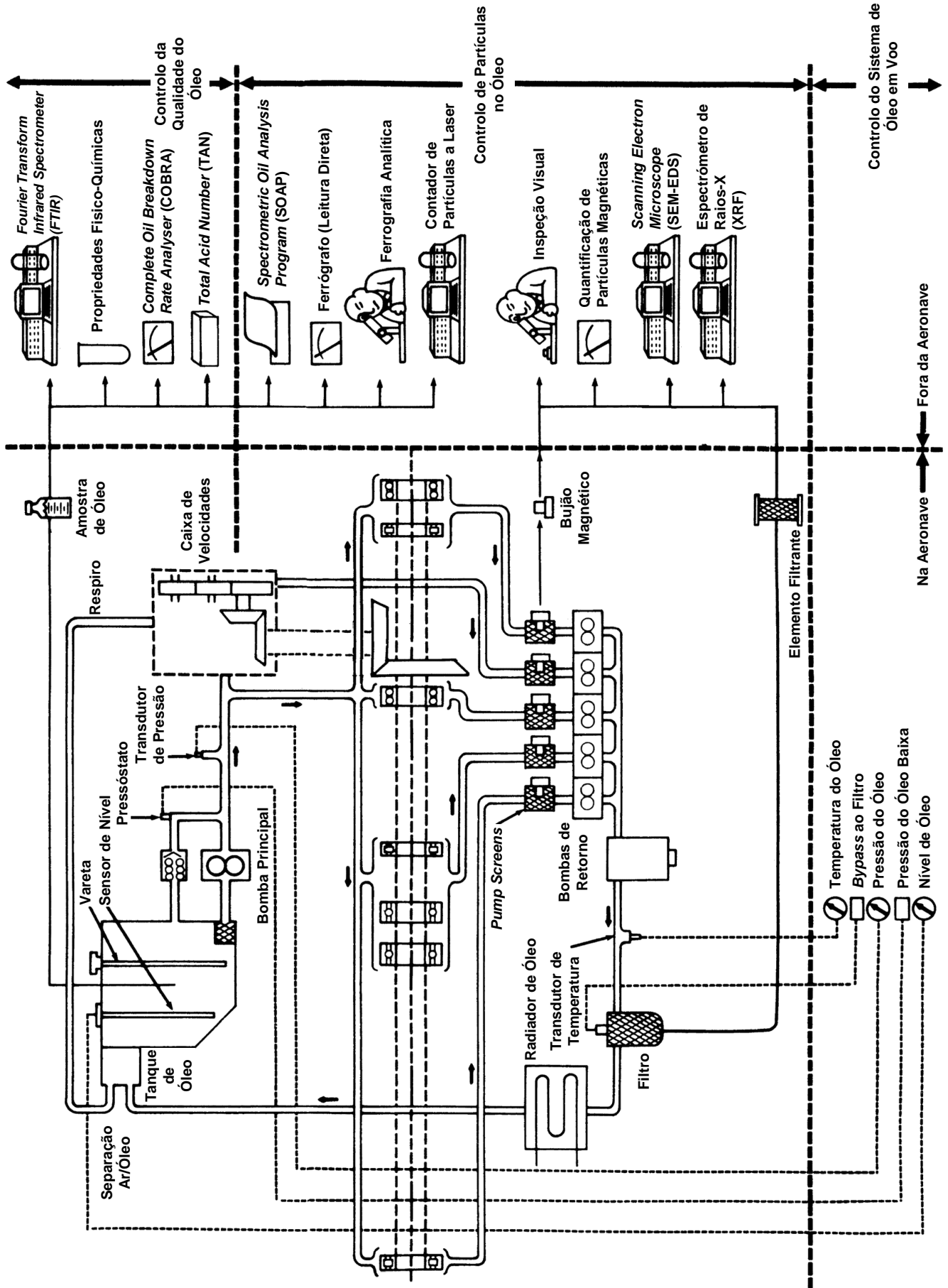


Figura 1.2: Monitorização do sistema de óleo em motores de avião [3].

Neste trabalho, são abordadas técnicas/métodos de análise inerentes à monitorização da condição dos componentes do motor percorridos pelo óleo. A recolha de fragmentos efetua-se em pontos-chave do motor, estando estes associados a mecanismos cuja falha compromete o funcionamento e integridade do motor. Nestes locais, existem filtros, bojeões/detetores magnéticos e/ou eletrónicos que captam os fragmentos metálicos (Figura 1.3). Estes instrumentos são verificados periodicamente, além de quando os sistemas de alerta para a presença de partículas são ativados: por exemplo, nos aviões A340 o sistema envia mensagem de falha para o *cockpit*; nos aviões A320, um sistema de *pop-out* efetua esse alerta [4].

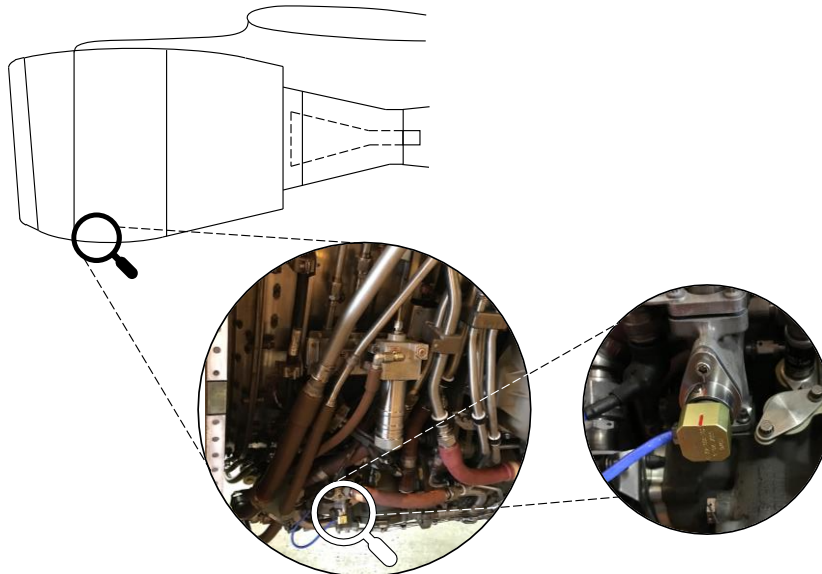


Figura 1.3: Exemplo de um bocal magnético: pormenor do *Master Chip Detector*.

Note-se que, a recolha das partículas efetua-se por via seca, i.e., não há colheita de óleo do circuito neste tipo de monitorização. Importa também referir que, os filtros e detetores implicados neste procedimento apenas conseguem captar fragmentos metálicos com dimensões superiores a 50  $\mu\text{m}$  [3]. O controlo de partículas com tamanho inferior a 50  $\mu\text{m}$  carece de recolha do próprio fluido lubrificante e técnicas/métodos de análise específicos.

As partículas recolhidas são imediatamente avaliadas, na linha ou em hangar, no que respeita à forma (morfologia), quantidade e tamanho de limalha [4]. O resultado desta análise ditará a operacionalidade do motor. Os fabricantes de motores têm procedimentos definidos para o julgamento de operacionalidade, bem como para a análise de partículas que o antecede. Contudo, em termos gerais, estes procedimentos condensam-se no diagrama (Figura 1.4).

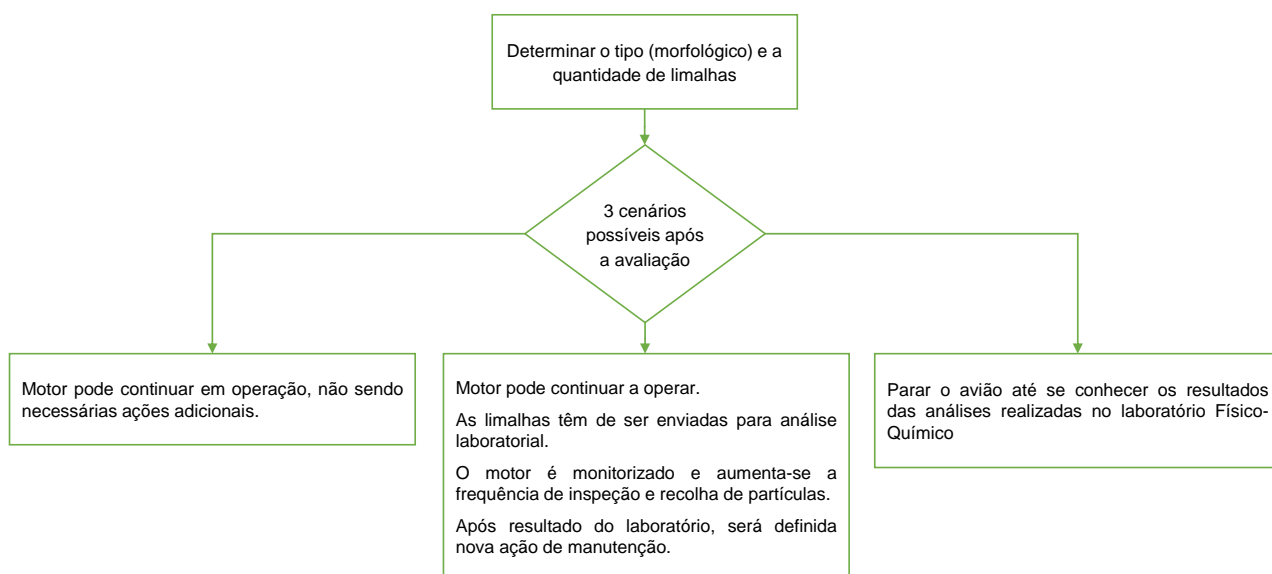


Figura 1.4: Diagrama genérico de decisão após avaliação visual de limalhas recolhidas [4].

É interessante observar com mais detalhe a metodologia imposta pela CFM para análise de partículas. Além de os motores CFM56-5B (A320 fam) e CFM56-5C (A340) equiparem a maior parte da frota da TAP Air Portugal, este fabricante especifica dimensões de partículas no seu diagrama de decisão, reproduzido na Figura 1.5, o que permite antecipar o intervalo de tamanhos das amostras que constituirão o material de estudo deste trabalho.

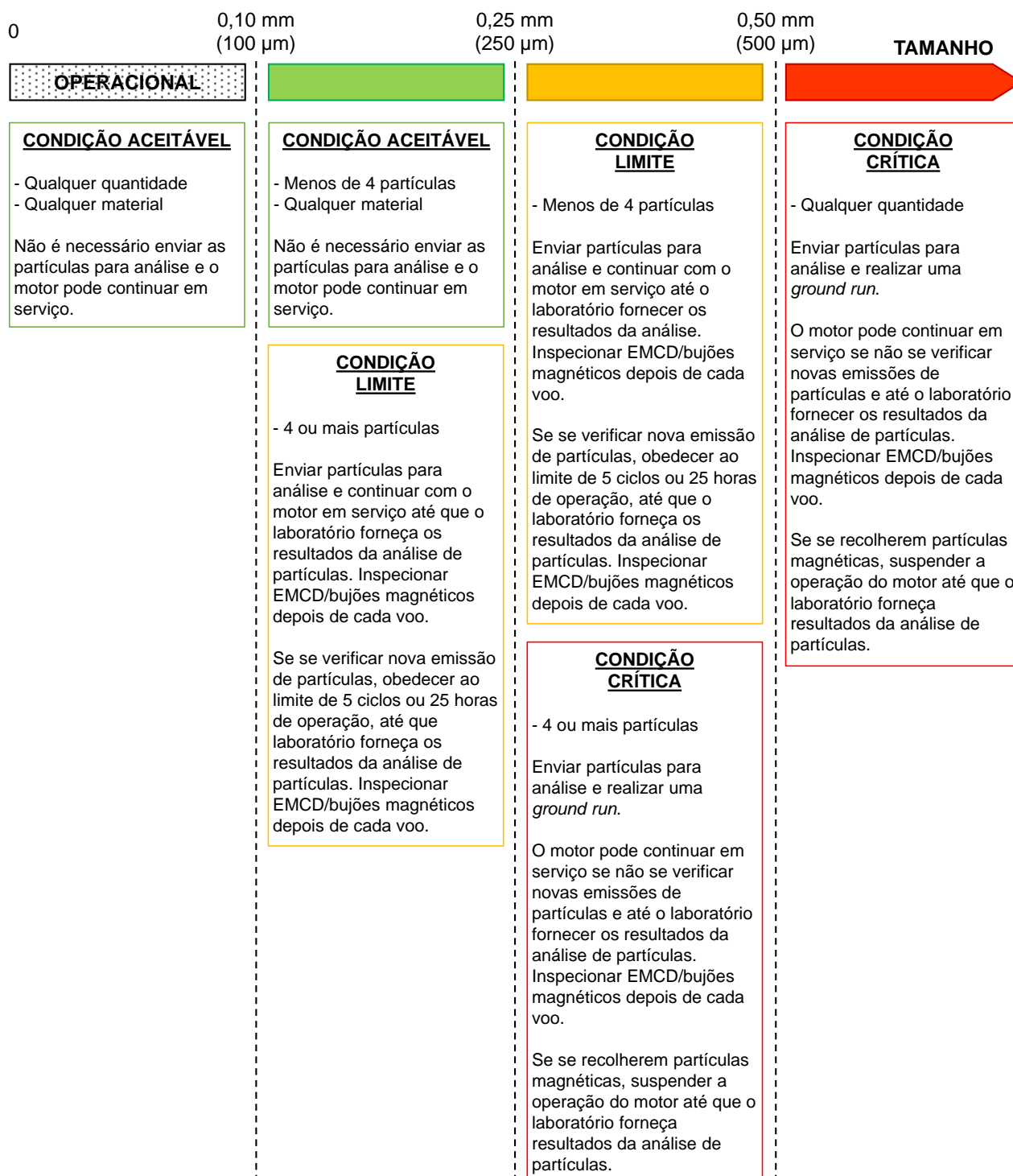


Figura 1.5: Diagrama de decisão para motores CFM-56, após recolha de partículas [4].

Quando se exige o envio para o laboratório, as partículas recolhidas são lavadas com um solvente (geralmente, éter de petróleo (benzina), propanona (acetona), etanol) para remover a maior parte dos resíduos de óleo e afixadas num cartão de amostras que tem áreas de fixação definidas conforme a zona do motor onde foram recolhidas (Figura 1.6). Este cartão é remetido ao Laboratório Físico-Químico da TAP M&E para análise.

| TAP MAINTENANCE & ENGINEERING  |                       | Airbus A319/320/321 & A340-300<br>CFM56-A, B or C |                     |                     |
|--|-----------------------|---|---------------------|---------------------|
| A/C:<br>CS-T   | ENGINE POSITION:<br># | ENGINE S/N:                                       | SAMPLE DATE:<br>/ / | TYPE OF INSPECTION: |
| MASTER CHIP DETECTOR   |                       | AGB   |                     |                     |
|  |                       | FWD SUMP  |                     |                     |
| MAIN OIL FILTER  |                       | TGB   |                     |                     |
| BACK-UP FILTER   |                       | AFT SUMP  |                     |                     |
| OBSERVATIONS:  |                       |   |                     |                     |
| NOTE: IN CASE OF A320 EQUIPPED WITH CFM56-5A, THE MAGNETIC PLUGS POSITION SEQUENCE IS NOT THE SAME OF THIS CARD. |                       |   |                     |                     |

CASO ENCONTRE ESTE CARTÃO PERDIDO, ENVIAR PARA MIVIO/ME - HANGAR 1 - 1º ANDAR SALA 2 ou 4

Figura 1.6: Modelo de cartão utilizado para fixação de partículas provenientes de motores CFM 56-A,B ou C.

No laboratório Físico-Químico, as partículas são analisadas, através da técnica de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF) para conhecimento da sua composição química. Conhecida a composição elementar da limalha, corresponde-se-lhe uma liga e, por inerência, identifica-se a proveniência (o componente) dessa partícula, e tomam-se as decisões de manutenção adequadas.

### 1.3. Definição do Problema e Objetivos de Estudo

O contacto entre as peças do motor, geralmente, acontece em condições de hermeticidade. Assim, o acesso e inspeção às zonas interiores do motor é dificultada, tornando-se imperativo o recurso a indicadores que permitam, indiretamente, inferir o estado dos componentes, intrinsecamente correlacionado com o grau de desgaste destes.

O desgaste é uma consequência constante e direta das interações de superfície (e.g., deslizamentos, rolamentos) e ocorre segundo diferentes mecanismos: abrasão, corte, fadiga e adesão. Trata-se de um fenómeno permanente (desgaste normal) e, alterações nas características do desgaste dito normal são um indício de que uma falha estrutural ocorreu ou, se não forem adotadas as corretas medidas preventivas, irá ocorrer.

A materialização do fenómeno de desgaste traduz-se na emissão de partículas para o sistema de óleo. Este, além da sua função como lubrificante e fluido de arrefecimento, constitui-se assim, como meio de transporte a partículas libertadas devido a desgaste. Na Figura 1.7, mostra-se como a avaliação das características das partículas é um bom indicador da extensão do desgaste [5].

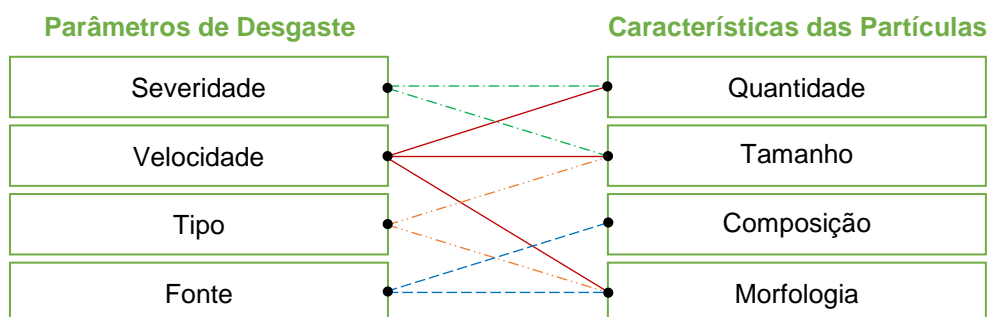


Figura 1.7: Relação entre os parâmetros de desgaste e as características das partículas emitidas [5].

Desde a década de 1980 que se considera a análise de partículas como uma técnica fiável para o diagnóstico das condições dos elementos dos motores das aeronaves, integrando, consequentemente, os programas de manutenção, na indústria da aviação [6].

Sendo que o principal objetivo dos programas de manutenção é a deteção de falhas estruturais eminentes ou já ocorridas e a ação preventiva ou corretiva, respetivamente, é crucial conhecer o foco, o componente comprometido. Neste âmbito, e considerando a relação patente na Figura 1.7, a composição elementar e a morfologia são os parâmetros das partículas de maior relevância.

Em observância a isto, no laboratório Físico-Químico da TAP M&E, recorre-se a um espectrómetro, onde por XRF (*X-Ray Fluorescence*) se identifica a composição elementar da limalha. Apurada a composição, corresponde-se-lhe uma liga metálica e procede-se à emissão do relatório da análise, que é enviado ao requisitante que pode ser uma entidade externa, ou uma área interna da TAP M&E: Manutenção de Aviões, Manutenção de Motores ou Manutenção de Componentes. A identificação das ligas metálicas encontra-se circunscrita a um conjunto de 28 ligas (Tabelas 5.8 a 5.10 – páginas 64 a 66). Com base na liga apurada e consulta das tabelas de materiais dos fabricantes de motores (CFM, Pratt & Whitney, GE, Rolls Royce), identifica-se o componente do motor que carece de observação técnica. Os componentes apresentam diferentes criticidades em caso de falha. Posto isto, o aparecimento de certas ligas, nomeadamente M50, M50-NIL e AISI 52100, implicam paragem obrigatória do motor e intervenção/observação imediata do componente em risco de falha (no caso das ligas nomeadas, os rolamentos do motor).

No entanto, nem sempre é possível identificar a liga metálica, com base nos resultados (composição percentual dos elementos) fornecidos pelo espectrómetro, das limalhas rececionadas. Sabe-se que o número de não identificações é elevado, mas não quantificado em termos percentuais. A primeira estatística deste trabalho pretende apurar o número de não identificações. Assim, após levantamento dos relatórios de análise de partículas emitidos entre 2014 e maio de 2018, contabilizou-se um total de 261 partículas analisadas. Verificou-se que não se identificou a liga metálica em 67% das partículas; 11% das partículas foram identificadas como similares a algum tipo de liga, i.e., os resultados fornecidos pelo espectrómetro não são completamente compatíveis com alguma liga de motor no entanto, essas quantificações conjugadas com a vasta experiência dos analistas químicos que efetuam as identificações das ligas, permitem designar uma liga metálica com uma margem de dúvida/erro (Figura 1.8 A).

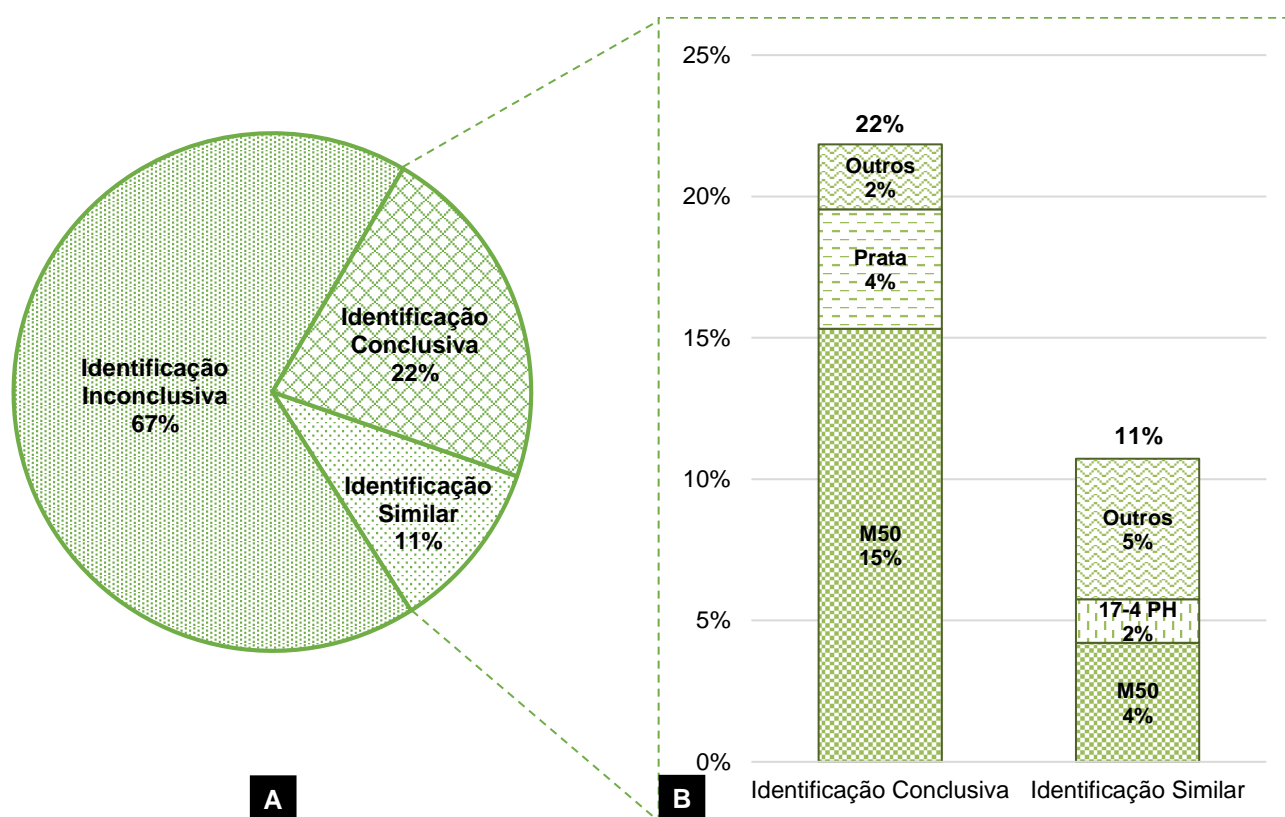


Figura 1.8: Resultados de análises XRF realizadas no laboratório Físico-Químico da TAP M&E para identificação de ligas no período 2014 – 2018.

Outro resultado estatístico que merece ser realçado é a frequência das ligas identificadas (Figura 1.8 B). Nas identificações conclusivas (partículas cuja composição elementar é totalmente correspondente à especificação de uma liga, permitindo a sua identificação sem dúvida), a liga mais identificada foi M50, tal como se regista nas identificações similares. O risco da não identificação de uma liga associada a componentes cuja falha é crítica/fatal parece não ser elevado, não obstante, a quota dilatada de não identificações das limalhas metálicas e a incerteza associada às identificações similares constituem um problema que carece de estudo e análise no sentido de, primeiramente e se viável, implementar ações de melhoria no procedimento de preparação de amostras, na própria instrumentação do espectrómetro e, seguidamente, otimizar o método de quantificação elementar. Este estudo culminará com a avaliação da adequabilidade do aparelho atualmente em operação com as características desta análise e resultados esperados.

## 2. FUNDAMENTOS DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

### 2.1. Produção de Raios-X

A fluorescência de raios-X (XRF) consiste no fenómeno físico de emissão de raios-X característicos de um material/amostra excitada pelo impacto de partículas aceleradas, tais como eletrões, prótons, partículas alfa e iões ou, ainda, por raios-γ ou raios-X de alta energia [7]. Estes últimos são os mais comumente utilizados como forma de excitação. Quando um átomo é irradiado com fótons de raios-X primários, ocorre a ejeção de eletrões das diferentes camadas eletrónicas (K, L, M, N), criando-se espaços e tornando o átomo instável. O equilíbrio é readquirido pelo movimento de eletrões de níveis energéticos superiores para os lugares criados nos níveis energéticos mais baixos. Neste movimento eletrónico é libertada energia sob a forma de fótons de raios-X (radiação secundária).

Os raios-X são uma forma de radiação eletromagnética que possui comprimento de onda entre 0,01 e 12 nm, o que corresponde a energias de 100 a 0,11 keV [8].

A relação entre comprimento de onda e energia é traduzida pelo Postulado de Planck, patente na Equação (2.1), que prevê a quantização da energia.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

onde,

c = Velocidade da luz no vácuo =  $3,00 \times 10^8 \text{ m/s}$

h = Constante de Planck =  $6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

λ = Comprimento de onda (m)

E = Energia correspondente ao comprimento de onda (J)

Para se apurar o valor de energia em eV, deverá efetuar-se a divisão do resultado proveniente da Equação (2.1) pelo valor da carga de um eletrão:  $1,602 \times 10^{-19} \text{ coulombs}$ . A análise por XRF abrange uma gama de comprimentos de onda entre 11,3 e 0,02 nm, o que corresponde a energias compreendidas entre os 0,11 e os 60 keV [8].

A análise por XRF inicia-se com o bombardeamento da amostra a estudar com raios-X. O processo mais utilizado na produção de radiação incidente (radiação primária) baseia-se na geração de raios-X num tubo selado, sob vácuo.

Como se pode observar na Figura 2.1, o tubo possui um ânodo e um cátodo. Neste último, é aplicada corrente o que fará com que o filamento, que tem elevada resistência, aqueça. Com isto, promove-se a excitação dos eletrões presentes no filamento e ocorre, conseqüentemente, a sua ejeção da superfície do filamento. Este fenómeno é designado por emissão termiônica ou efeito Edison.

Em simultâneo, é aplicada uma elevada diferença de potencial entre o filamento que constitui o cátodo e o ânodo, que consiste num metal pesado, por exemplo, tungsténio, molibdénio, entre outros. Devido à diferença de potencial aplicada, verifica-se a aceleração dos eletrões ejetados do cátodo em direção ao ânodo, atraídos pela sua carga positiva. O embate dos eletrões extremamente acelerados com o alvo (ânodo) provoca uma libertação de energia sob a forma de calor (cerca de 99%) e de fótons (1%). Estes fótons são o que se designa por raios-X primários.

A energia dos raios-X é controlada pela tensão (kV) aplicada entre o cátodo e o ânodo, enquanto que, a intensidade<sup>2</sup> do feixe de raios-X depende do número de eletrões emitido pelo filamento, dependendo, por sua vez, da temperatura deste. A temperatura do filamento irá depender da intensidade de corrente (μA) nele aplicada [9].

Além da fluorescência de raios-X há, também, um fenómeno de produção de radiação que acontece no tubo designado por *Bremsstrahlung*, em tradução livre, “energia de desaceleração” (Figura 2.2). Este termo

<sup>2</sup> A intensidade da radiação é o número de fótons raios-X que são emitidos ou medidos por unidade de tempo, expressa em *counts per second* (cps).



alemão é amplamente utilizado para designar a radiação emitida em consequência da interação (deflexão e desaceleração) dos elétrons, provenientes do cátodo, com as nuvens eletrônicas dos átomos que constituem o alvo. Neste processo, não há colisões entre elétrons.

Os raios-X gerados possuem um contínuo de energias iguais ou inferiores à energia inicial do elétron. Esta, por sua vez, é definida pela tensão do tubo de raios-X (kV). Quanto maior tensão, maior a energia dos elétrons emitidos, o que aumenta a capacidade de alcançar regiões dos átomos do alvo mais sujeitas à força nuclear, culminando na emissão de fótons raios-X mais energéticos [9].

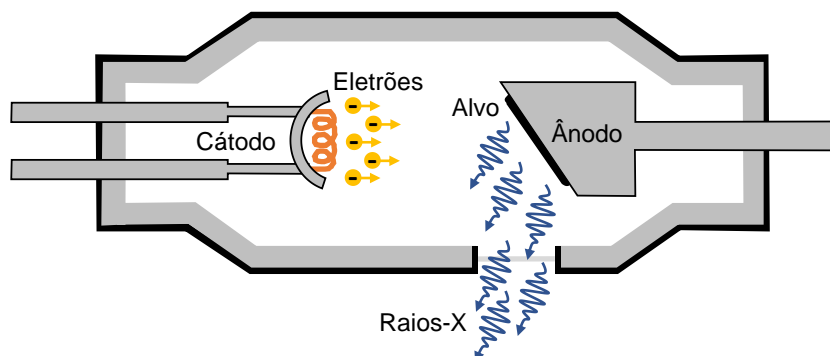


Figura 2.1: Esquema simplificado do funcionamento de um tubo de raios-X.

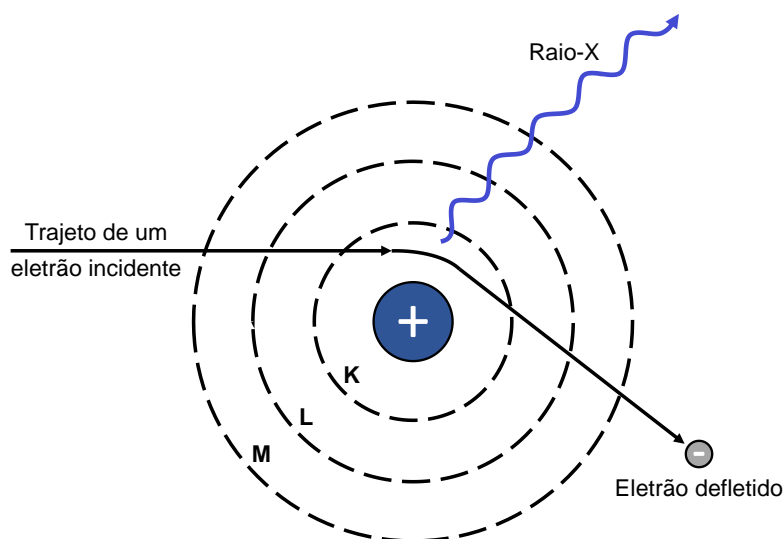


Figura 2.2: Produção de raios-X por *Bremsstrahlung*

## 2.2. Fluorescência de Raios-X

Os raios-X gerados constituirão a radiação que incidirá (radiação primária) sobre a amostra a analisar. Quando irradiados pela radiação X incidente, ocorre a ejeção de elétrons presentes nos átomos da amostra (ionização). A retirada de elétrons das orbitais mais internas origina lugares que, irão ser preenchidos por elétrons das orbitais mais externas. Esta movimentação eletrônica, acontece com a libertação simultânea de energia sob a forma de fótons de raios-X. O valor energético destes será igual à diferença de energias das orbitais de partida e chegada. Este fenómeno de emissão de radiação X (radiação secundária) designa-se por fluorescência de raios-X (Figura 2.3).

Cada elemento constituinte da amostra emite raios-X com comprimentos de onda e, inerentemente, energias específicas (cada átomo possui diferenças de energias específicas entre orbitais). Esta radiação emitida denomina-se raios característicos. Estas emissões produzem espectros de linhas que permitem averiguar a composição química da amostra analisada.



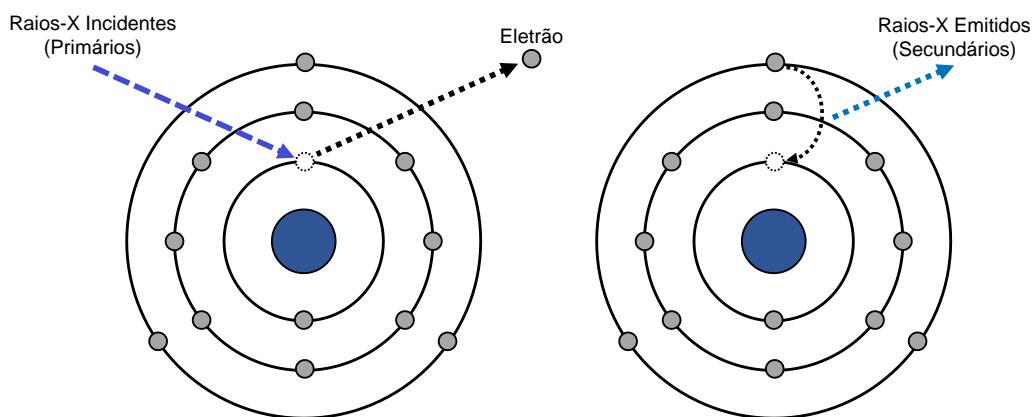


Figura 2.3: Mecanismo de fluorescência de raios-X.

As transições eletrônicas geradoras de fluorescência de raios-X dependem do tipo de átomo. Conforme a camada de onde ocorre a remoção de um elétron e a camada de partida do elétron que ocupará esse lugar vago, pode verificar-se a emissão de diferentes raios-X característicos (Figura 2.4). Assim, por uma questão de notação, convencionou-se que a linha característica será composta por 3 elementos<sup>3</sup>: 1) letra maiúscula correspondente à camada onde ocorre a vacância (K, L, M, N); 2) letra grega correspondente à camada de partida do elétron que ocupará o vazio; 3) índice numérico para a distinção do subnível de partida do elétron.

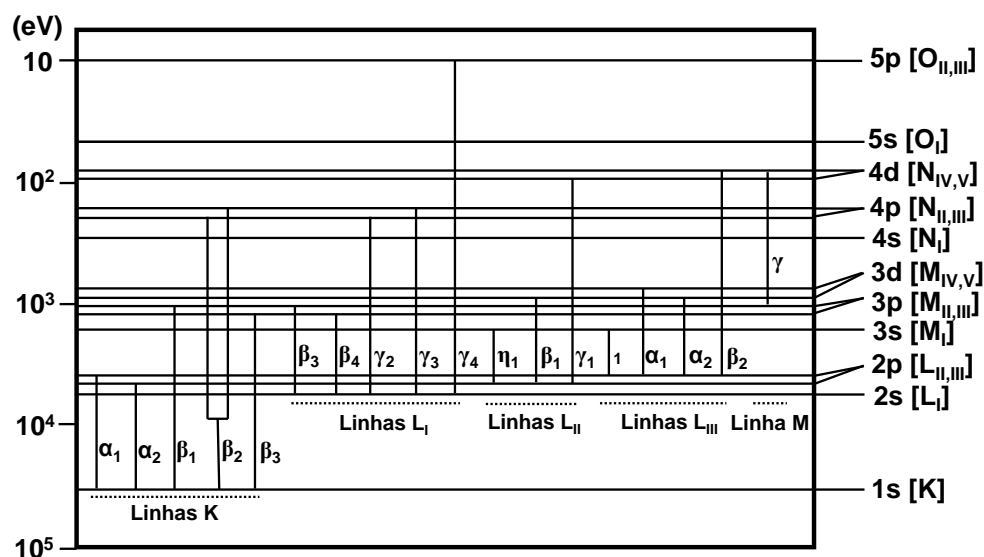


Figura 2.4: Diagrama de níveis de energia e transições raios-X [10].

Note-se que a emissão e absorção de raios-X segue as regras de seleção da emissão e absorção de radiação eletromagnética: regra de seleção do dipolo elétrico e do dipolo magnético. Assim, as transições permitidas são as que verificam:  $\Delta m_l = \pm 1$  e  $\Delta j = \pm 1$  ou 0 sendo  $j = m_s + m_l$  [11, 12].

Nem sempre é produzida fluorescência de raios-X quando uma amostra é submetida a raios-X. Pode suceder-se que a energia irradiada na movimentação do elétron proveniente de uma camada mais externa para ocupar o vazio criado por um elétron abandonante, seja absorvida por um terceiro elétron de outra camada, provocando a ejeção deste. Esta sequência designa-se por efeito Auger [13]. A fluorescência de raios-X e o efeito Auger são efeitos mutuamente exclusivos, o que implica, que os seus rendimentos somados totalizem 100%. Exemplo disto, e observando a Figura 2.5, o efeito Auger predomina nos elementos leves ( $Z < 20$ ), onde a análise espectral de raios-X não é muito eficiente. Note-se que, para estes elementos, a espectroscopia Auger é bastante eficiente [14].

<sup>3</sup> Recorre-se à notação de Siegbahn pois é amplamente utilizada em *softwares* de processamento de espectros XRF e na literatura que versa sobre este tema.

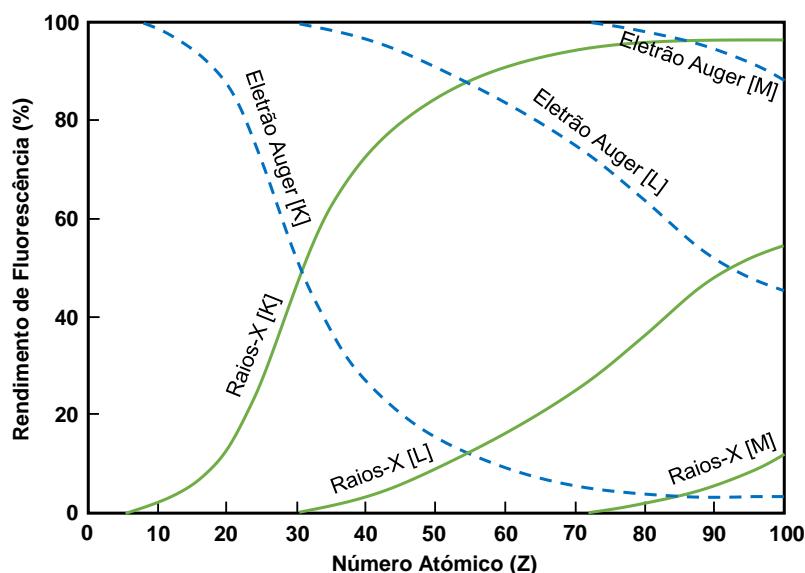


Figura 2.5: Rendimento de fluorescência de raios-X e do elétron Auger vs. nº atômico (Z) do elemento analisado [14]. As letras [K], [L] e [M] traduzem as camadas onde ocorre vacância.

### 2.3. Interações da Radiação Incidente: Dispersão

A interação dos raios-X primários com a amostra não se cinge apenas a fenômenos relacionados com a fluorescência de raios-X: uma parte dos raios-X que chega ao detector, fá-lo sob a forma de radiação de fundo (*background*). Esta radiação é o resultado de fenômenos físicos de dispersão. A intensidade do espalhamento depende da composição da amostra: amostras maioritariamente compostas por elementos leves (baixo peso molecular), tendem a promover mais os fenômenos de dispersão, em comparação com amostras com elementos pesados.

A dispersão de raios-X pode ocorrer com perda de energia, designando-se por dispersão de Compton, ou sem perda de energia, a designada dispersão de Rayleigh. A dispersão de Compton, ilustrada na Figura 2.6, ocorre quando se dá uma colisão inelástica entre os fótons de raios-X incidentes e um elétron. Neste embate, o fóton incidente perde energia, difundindo-se, de seguida. Adicionalmente, impele movimento ao elétron. Estes fótons, poderão alcançar o detector do espectrómetro, criando picos no espectro [8]. Estes picos ocorrerão em energias próximas às dos picos característicos do elemento que compõe o ânodo, uma vez que os fótons envolvidos provêm da excitação deste.

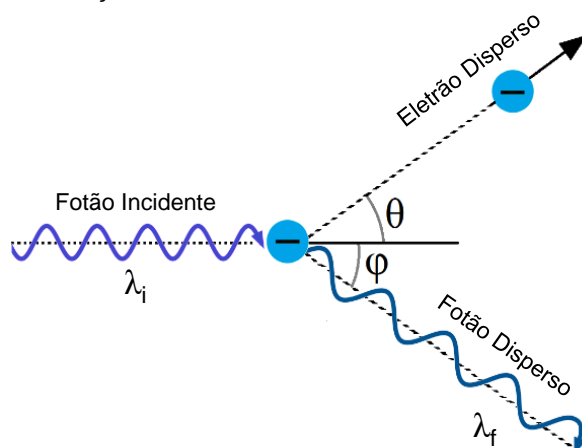


Figura 2.6: Representação esquemática da dispersão de Compton.

A dispersão de Rayleigh consiste numa colisão elástica: os fótons característicos do tubo de raios-X alteram a sua direção, após impacto com a amostra, sem ocorrer perda de energia. Isto provoca o aparecimento de picos característicos do elemento do ânodo no espectro gerado. Deverá utilizar-se um filtro no feixe de radiação incidente, por forma a remover os raios característicos do elemento do ânodo, caso se pretenda analisar amostras que contenham esse mesmo elemento [8].

## 2.4. Interações da Radiação Incidente: Absorção e Transmissão

Entende-se por absorção da radiação a perda de intensidade desta, ao atravessar matéria (transmissão). Verifica-se maior absorção em amostras constituídas por elementos com maior massa atômica. A relação entre a intensidade do feixe incidente e a do feixe transmitido é dada pela lei de Lambert-Beer (Equação (2.2)).

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu_m \rho x} \quad (2.2)$$

onde,

$I$  = Intensidade da radiação transmitida (cps)

$I_0$  = Intensidade da radiação incidente (cps)

$\mu_m$  = Coeficiente de atenuação mássico ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )

$\rho$  = Massa volúmica da amostra ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$x$  = Espessura da amostra (cm)

O coeficiente de atenuação de massa é específico para um determinado comprimento de onda e um elemento específico. Este coeficiente condensa em si as atenuações devidas aos vários tipos de interação:

$$\mu_m = \mu_f + \mu_r + \mu_c \quad (2.3)$$

onde,  $\mu_f$ ,  $\mu_r$  e  $\mu_c$  correspondem às atenuações relacionadas com o efeito fotoelétrico, dispersão de Rayleigh e efeito Compton, respetivamente [15].

O cálculo do coeficiente de atenuação mássico para amostras (multielementos) é dado pela média ponderada (consideram-se as frações mássicas) dos coeficientes de atenuação mássicos dos elementos constituintes, para o mesmo comprimento de onda/energia de radiação [15]:

$$\mu_m = \sum C_i \mu_{m_i} \quad (2.4)$$

## 2.5. Tecnologias de Detecção de Radiação Secundária

Atualmente, espectrómetros de raios-X dividem-se em dois tipos de tecnologia: WDXRF: fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda e, EDXRF: fluorescência de raios-X por dispersão de energia (Figura 2.7).

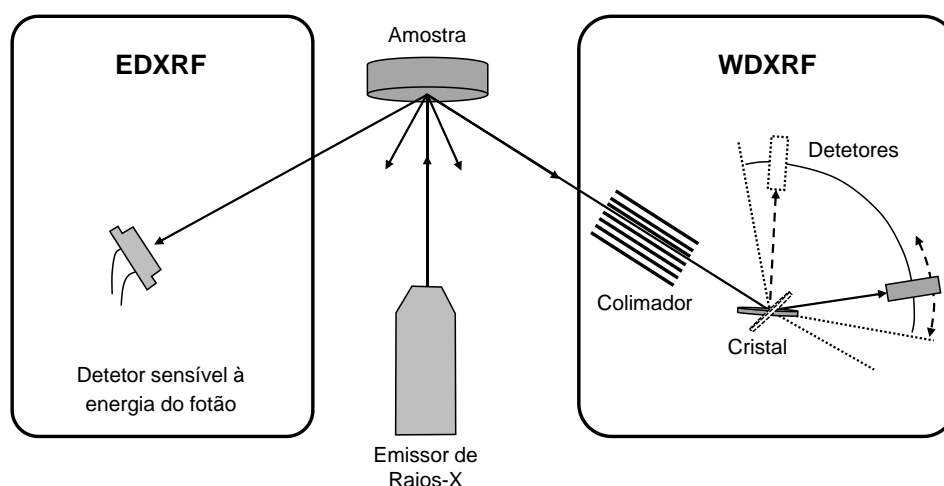


Figura 2.7: Esquema comparativo dos principais tipos de espectrómetros de raios-X [16].

Num sistema WDXRF, a amostra é irradiada e emite raios-X característicos que se dispersam em todas as direções. Um dispositivo de difração (geralmente, um cristal) é colocado na direção dos raios-X emitidos pela amostra. O detector de raios-X está associado a um goniómetro e, durante a análise, posiciona-se em diferentes ângulos, por forma a detetar a radiação característica dos vários analitos de interesse que foi difratada pelo cristal. Dependendo do ângulo entre a amostra e o detector e o espaçamento entre os planos atômicos do cristal, o detector recebe comprimentos de onda específicos. É possível calcular os comprimentos de onda pela lei de Bragg (Equação (2.5)).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (2.5)$$

onde,

$\lambda$  = Comprimento de onda dos raios-X difratados (nm)

$d$  = Distância interplanar do cristal difrator (nm)

$\theta$  = Ângulo entre a radiação difratada pelo cristal e a sua superfície

$n$  = Número inteiro positivo (número de ordem)

Assim, para a análise qualitativa (e quantitativa) da amostra, utilizam-se vários detetores ou um detetor móvel por forma a se captar os comprimentos de onda característicos de cada elemento, obtendo-se, assim, um espectro (Intensidade vs.  $2\theta$ ) [16, 17].

Na configuração EDXRF, detalhada na Figura 2.8, a amostra irradiada emite raios-X característicos. Esta radiação é captada por um detetor que, por sua vez, envia pulsos eletrônicos amplificados para um analisador multicanal. Seguidamente, um *software* computacional atribui a cada pulso do detetor um valor de energia. Este processo culmina com a obtenção de um espectro (Intensidade vs. Energia) e, por conseguinte, o apuramento da composição da amostra analisada [16, 17].

Pelas suas características instrumentais e operacionais diferentes, ambas as configurações de espectrómetros têm vantagens e desvantagens (Tabela 2.1).

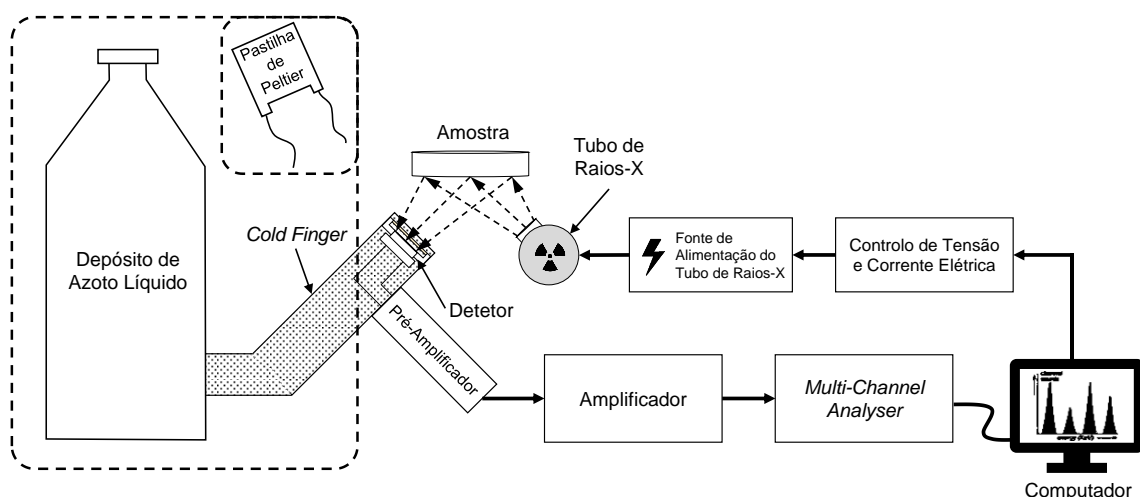


Figura 2.8: Esquema completo do sistema EDXRF. Nas configurações mais modernas, o detetor é arrefecido termoelectricamente, com recurso a pastilhas de Peltier.

Tabela 2.1: Comparação entre EDXRF e WDXRF [18, 19]

|  | EDXRF   | WDXRF   |
|--|---|---|
| <b>Gama de Elementos</b>                     | Sódio (Na) – urânio (U)   | Berílio (Be) – urânio (U)   |
| <b>Resolução (Mn - K<math>\alpha</math>)</b> | ~150 eV   | ~15 – 150 eV  |
| <b>Sensibilidade</b>                         | Razoável para elementos leves.<br>Alta para elementos pesados.                            | Alta para elementos leves.<br>Razoável para elementos pesados.  |
| <b>Análise</b>                               | Análise simultânea multielementos.<br>Obtém um espectro com vários elementos em segundos. | Análise sequencial ou simultânea multielementos (dependente do aparelho); geralmente mais demorada, comparando com EDXRF. |
| <b>Custo de Equipamento</b>                  | Baixo   | Elevado   |
| <b>Consumo Energético</b>                    | 5 – 1000 W  | 200 – 4000 W  |
| <b>Partes Móveis</b>                         | Não tem   | Cristal e Goniómetro  |

### 3. REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1. Evolução da Técnica e Estado da Arte da Fluorescência de Raios-X

A história da fluorescência de raios-X inicia-se no ano de 1895 quando o físico Alemão Wilhelm Conrad Roentgen, na Universidade Bayerische Julius-Maximilians de Würzburg, descobre, acidentalmente, os raios-X quando procedia a descargas de raios catódicos a alta tensão, num tubo de descarga contendo um gás [20].

Henry Moseley [21, 22], em 1912, leva a cabo um estudo, considerado como o primeiro método espectrométrico de raios-X: a fonte primária de radiação era um tubo catódico frio no qual a fonte de elétrons seria o ar residual contido nesse. Este tubo catódico tinha como alvo a amostra (espécime) a analisar. A radiação produzida pela amostra, após a irradiação, passaria por uma fina janela de ouro e seria conduzida até um cristal cuja função era difratar os raios para o detetor. Com esta experiência, Moseley, conseguiu estabelecer uma relação específica entre o comprimento de onda de um determinado fóton de raios-X e o número atômico ( $Z$ ) do elemento excitado [23] que, se traduz na equação (3.1),

$$\lambda = \frac{\alpha^2}{(Z - \sigma)^2} \quad (3.1)$$

onde  $\alpha^2$  e  $\sigma$  são constantes para uma determinada linha espectral atômica (radiação característica) [24].

Reescrevendo a equação (3.1), em termos de energia (keV), vem:

$$E = \alpha^2 (Z - \sigma)^2 \quad (3.2)$$

Contemporâneo de Moseley, Charles Barkla [25] observou que compostos irradiados com raios-X primários, emitem radiação secundária. Esta radiação emitida, que Barkla designou por “raios característicos” [23], tem um valor de comprimento de onda (e energia) único para cada elemento químico. Por outras palavras, todos os elementos químicos têm o seu próprio e único espectro de emissão de raios-X, independente da temperatura, fase e das ligações químicas em que participem.

Um dos maiores problemas no uso de raios catódicos (feixes de elétrons) para a excitação da radiação característica prende-se com o facto do processo de conversão da energia dos elétrons em radiação X ser extremamente ineficiente: cerca de 99% dos elétrons são convertidos em energia calorífica. Isto implica uma grande dificuldade na análise de amostras voláteis ou que fundam facilmente. Apesar disto, e sendo o *state-of-the-art* à data, no que respeita a fontes de excitação, esta técnica revelou-se promissora e com aplicabilidade prática em vários campos da ciência: em 1922, foi publicado o primeiro artigo relativo à aplicação de espectroscopia de raios-X na análise de minerais [26]; em 1923, a descoberta do elemento Háfio por Coster e Hevesy [27] conduziu à expansão dos elementos conhecidos da tabela periódica [23].

Anos mais tarde, a utilização de raios-X, em vez de feixes de elétrons, para excitar a radiação característica, permitiu contornar o problema do aquecimento da amostra. Este aprimoramento da técnica foi conseguido através da produção de fótons (radiação X primária) dentro de um tubo selado, sob vácuo e arrefecido, não ficando, portanto, a amostra sujeita a problemas de dissipação de calor e não sendo necessário realizar a análise sob vácuo, como era requerido no sistema de feixes de elétrons. Esta substituição na natureza do feixe incidente assinala o surgimento da técnica de fluorescência de raios-X tal como é atualmente conhecida [23].

O período 1940-1960, é caracterizado por avanços importantes no que concerne à prática da técnica de fluorescência de raios-X (XRF). Em 1947, Friedman e Birks [28] convertem um difratómetro de raios-X num espectrómetro de raios-X para análises químicas, congregando assim os esforços de de Broglie no que concerne às vantagens da excitação fluorescente, com o espectrómetro com contador/detector Geiger, idealizado por Johsson [29].

Entre 1950 e 1960, surgem. a inovação operada concentrou-se mais na instrumentação, preparação de amostras e interpretação de dados, uma vez que os fundamentos da técnica XRF eram já bem conhecidos e estudados. Verifica-se neste período:

- A substituição dos contadores Geiger por detetores cintiladores, pois estes permitem taxas de contagens mais elevadas e uma redução generalizada da interferência do ruído de fundo;
- A expansão da sensibilidade da análise XRF através do desenvolvimento de cristais com maior espaçamento interplanar capazes de medir elementos com número atómico mais baixo (flúor ao titânio);
- O desenvolvimento de equações/regressões relacionando a intensidade de raios-X medidos e a composição quantitativa dos materiais, considerando coeficientes de absorção de massa, rendimentos de fluorescência e outros parâmetros físicos (surgimento das equações que suportam o método dos parâmetros fundamentais) [29].
- O surgimento de equipamentos comerciais de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda e por dispersão de energia (WDXRF e EDXRF, respectivamente). Estes espectrómetros são controlados por computador, capazes de realizar análises sob vácuo ou em 'atmosfera' de hélio, o que permite obter informação qualitativa e quantitativa de elementos abaixo do número atómico 22 (Titânio) [23].

Nos anos mais recentes a espectroscopia XRF e a sua instrumentação tem sofrido desenvolvimentos consideráveis (Figura 3.1). L. Bush [30], em análise ao estado da arte da técnica de XRF, inquiriu um painel de 11 especialistas nesta técnica analítica. Estes descrevem os principais avanços feitos em XRF: o aparecimento de mecanismos ópticos, como os policapilares, cada vez mais especializados e, que permitem micro-focagem com diâmetros tão reduzidos como 10  $\mu\text{m}$ ; o desenvolvimento de câmaras, a cores, que geram imagens baseadas nas emissões de raios-X com boa resolução espectral.

A comercialização de detetores SDD (*Silicon Drift Detectors*) traduz os avanços que têm sido feitos na eletrónica dos sistemas de XRF. Estes detetores além de não necessitarem de azoto líquido para o seu arrefecimento, como acontece nos detetores Silício-Lítio (Si(Li)), têm maior área ativa, excelente resolução energética e permitem elevadas taxas de contagens, com menores tensões de excitação [31].

Estes desenvolvimentos permitiram o aparecimento de versões da técnica de XRF com grande resolução espacial como é o caso da  $\mu$ -XRF [30, 32]. Há 15-20 anos, a  $\mu$ -XRF só era possível em instalações com sincrotrão [30]. Presentemente, é possível implementá-la num laboratório e ser levada a cabo com um tubo de raios-X de baixa potência. Durante os próximos 10 anos, e observando todo o potencial desta técnica analítica, os especialistas [30] prevêm uma expansão da aplicação da  $\mu$ -XRF, em linha com o que já se tem verificado nos últimos anos (Figura 3.1).

De facto, a técnica  $\mu$ -XRF tem sido muito desenvolvida e assiste-se a uma aplicação crescente desta (Figura 3.1). Paralelamente, a técnica SEM-EDS também regista um crescimento exponencial das suas áreas de aplicação que são bastante coincidentes com as áreas de aplicação da  $\mu$ -XRF, como se observa na Figura 3.2. A técnica SEM-EDS é mais aplicada nas áreas de Engenharia e Ciências dos Materiais, enquanto que a técnica de  $\mu$ -XRF apresenta uma maior dispersão de áreas científicas (outras áreas científicas 34%) e tem maior implementação nas áreas da Química, Física e Astronomia. Ambas cumprem o mesmo objetivo de conhecimento da composição química das amostras. No entanto, J. Kawai em [30] afirma que a técnica SEM-EDS é mais prática que a técnica de  $\mu$ -XRF. Esta praticidade poderá explicar o maior número de aplicações da técnica SEM-EDS na literatura, quando comparada com a técnica de  $\mu$ -XRF (Figura 3.1).

Outras versões de XRF com grande potencial de aplicação e consideradas também *state-of-the-art* são a TRXRF (*Total Reflection X-ray Fluorescence*) e a SRXRF. No entanto, estas são técnicas ainda não muito exploradas comercialmente dada a sofisticação de instrumentação que envolvem [30, 33] e, por conseguinte, pouco implementadas ao nível de laboratório (Figura 3.1). Note-se, contudo, que a técnica de TRXRF se encontra em desenvolvimento comercial: desenvolvimento de mais modelos laboratoriais e com menores custos, numa tentativa de aumentar a razão custo-benefício [30]. Esta técnica tem grandes vantagens face ao XRF clássico:

- Apenas são analisadas camadas finas das amostras e, portanto, os efeitos de excitação secundária (intensificação) não produzem efeito. Assim, as intensidades relativas não dependem da composição da amostra: não manifestação dos efeitos de matriz [34] (ver secção 3.7 Efeito de Matriz e Espessura).
- Nos equipamentos desta técnica, o detetor encontra-se muito próximo da amostra analisada, permitindo que a radiação emitida pela amostra seja detetada com grande eficiência e reduzido ruído de fundo [34].

A grande desvantagem da técnica de TRXRF é a exigência de filmes finos e amorfos (sem estruturas cristalinas). Consequentemente, existe a necessidade de se preparar soluções muito diluídas, sem quaisquer elementos de matriz e, por exemplo, pipetar a solução diretamente no porta-amostras e aguardar a evaporação [34] da fração líquida, antes de se proceder à análise.

Apesar dos desenvolvimentos alcançados na técnica de XRF, existem alguns desafios e limitações. O principal desafio tem que ver com os padrões de calibração. Sendo que a fluorescência emitida não é independente dos efeitos de matriz que estão intrinsecamente relacionados com a composição química da amostra a analisar, nem sempre é possível a preparação de padrões de calibração. A questão piora quando se pretende analisar amostras não homogêneas em duas ou três dimensões [30]. Nestes casos, a análise de pequenas áreas da partícula ajuda e, não sendo possível a construção de padrões de calibração, ter-se-à que recorrer a métodos de quantificação baseados em parâmetros fundamentais (ver secção 3.8 Métodos de Quantificação).

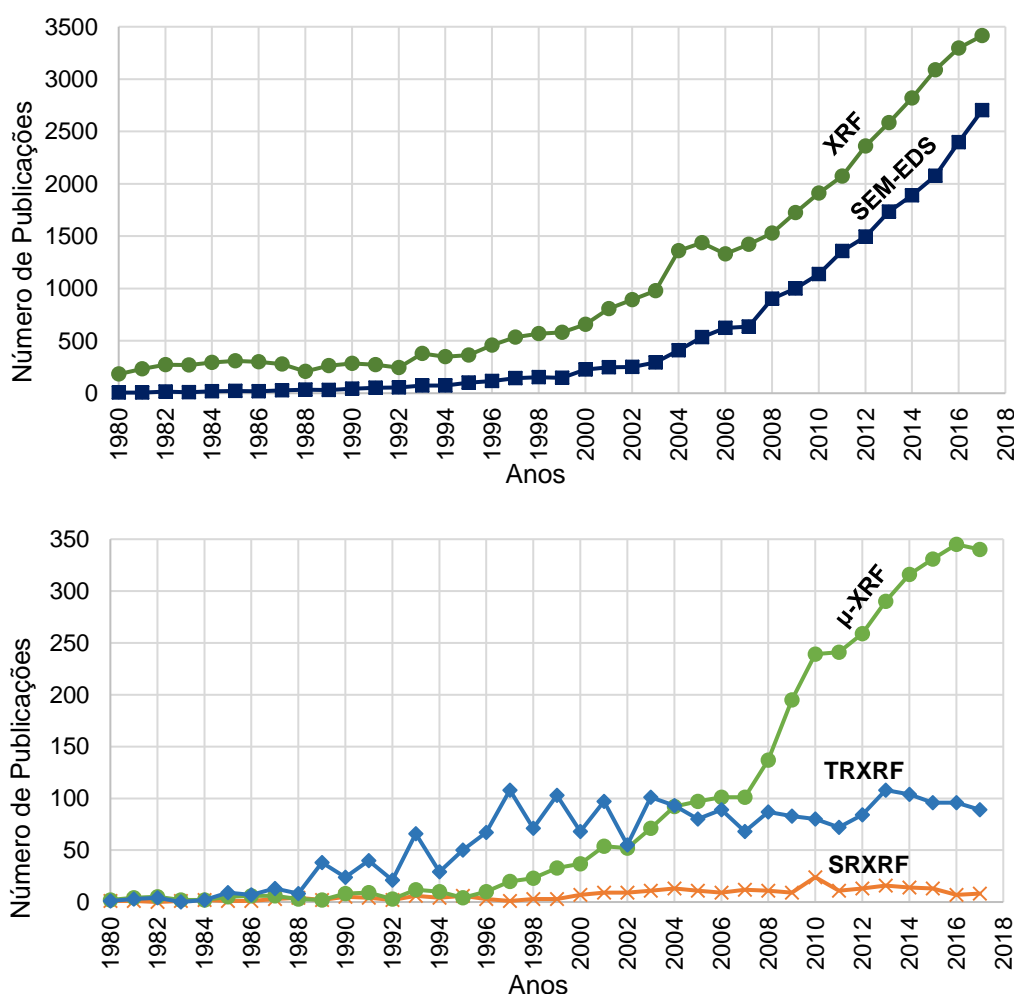


Figura 3.1: Número de artigos publicados anualmente, no período 1980-2017, por técnica analítica: XRF, μ-XRF, TRXRF, SRXRF e SEM-EDS) [35].

Também no âmbito dos parâmetros fundamentais, está-se a desenvolver um trabalho de cooperação internacional entre as várias entidades relacionadas com estes dados (por exemplo, PTB na Alemanha, NIST nos E.U.A, NIMS no Japão<sup>4</sup>) para revisão das bases de dados dos parâmetros fundamentais. Isto permitirá um incremento na precisão das quantificações elementares das amostras [30].

Os softwares associados às técnicas XRF estão a tornar-se mais amigos do utilizador e, a descomplexificação destes, ajuda os utilizadores não especialistas: são cada vez menos necessárias instruções do operador na seleção das condições ótimas de análise [30]. A crescente automação é positiva,

<sup>4</sup> As entidades citadas são as seguintes: PTB: Physikalisch-Technische Bundesanstalt – Alemanha; NIST: National Institute of Standards and Technology – E.U.A; NIMS: National Institute for Materials Science – Japão.



no entanto, importa refletir sobre o efeito cumulativo que as limitações do software, dos métodos semi-quantitativos de parâmetros fundamentais e da técnica em si, têm na precisão/degradação dos resultados obtidos.

O trabalho futuro a desenvolver no aprimoramento da técnica XRF refletir-se-á na minimização das limitações anteriormente enunciadas e no desenvolvimento de novos detetores, fontes de radiação, mecanismos ópticos e software na tentativa de cada vez mais, transpor para o laboratório a versatilidade de análise de amostras, sofisticação instrumental e resolução espacial das instalações sincrotrão [30].

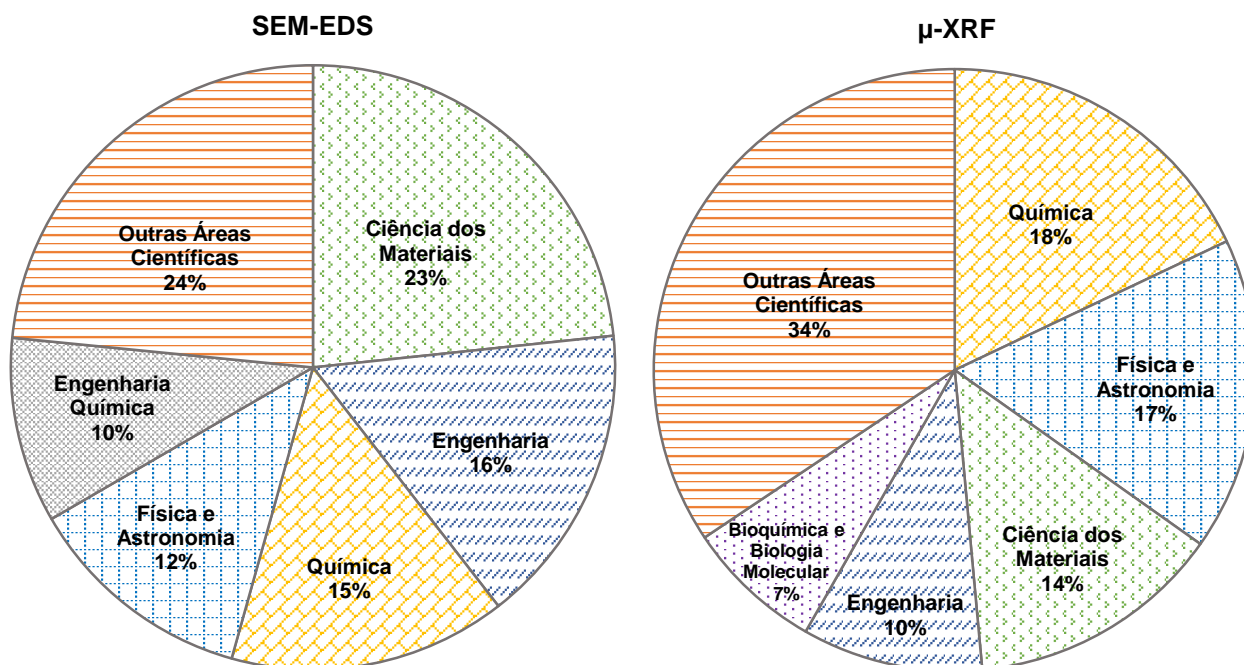


Figura 3.2: Comparação entre as quotas de publicações por áreas científicas para SEM-EDS e μ-XRF [35].

### 3.2. Comparação de Técnicas

P. Vähöja et al. [36], numa revisão da literatura relacionada com a análise de detritos em óleos lubrificantes, enunciam as técnicas mais comumente aplicadas neste âmbito: espectroscopia atômica nas suas variantes de absorção (AAS: *Atomic Absorption Spectroscopy*) e emissão (ICP-OES: *Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry*) e LIBS: *Laser-induced Breakdown Spectroscopy*), espectrometria de massa (ICP-MS: *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), XRF, ferrografia, técnicas de microscopia e análise por ativação com neutrões (NAA: *Neutron Activation Analysis*).

A seleção de métodos para quantificação e análise de fragmentos metálicos tem que observar especificidades técnicas associadas à manutenção do sistema de óleo lubrificante como as dimensões das partículas, o local e procedimento de recolha dos fragmentos. De facto, as amostras metálicas em análise apresentam uma estrutura complexa quer pela sua morfologia, quer pela sua composição química, o que requer métodos analíticos com uma resolução espacial<sup>5</sup> que preveja ou minimize o efeito destas características. Além disto, a técnica a empregar terá que ser não destrutiva na eventual necessidade de reanálise (contra-análise) de uma partícula. Outros critérios como: a gama de determinação, as condições de operação, os procedimentos preparativos das amostras e os custos de equipamento são também relevantes para a escolha e implementação de um método de análise de partículas.

O recurso a ICP ou AAS fica vedado pois estas técnicas só são aplicáveis a partículas de tamanho inferior a 10 μm: a instrumentação e operação (atomização ou nebulização da amostra) requerem uma suspensão de partículas sendo necessário, portanto, o recurso a técnicas de preparação de amostra como a moagem, inceneração e dissolução com ácido, técnicas laboriosas e destrutivas [36]–[39]. Estas técnicas são mais

<sup>5</sup> Define-se como resolução espacial a menor área possível de análise. Quanto menor o seu valor, mais detalhada, em termos espaciais, é a análise.



utilizadas na análise do óleo e não na pesquisa dos elementos de liga em fragmentos metálicos capturados em filtros e bojões magnéticos. Além do tamanho da amostra, a gama de concentrações a quantificar também constitui um impedimento para a não aplicação de ICP e AAS na análise de partículas de motores: estas técnicas só têm capacidade para o cálculo direto de concentrações inferiores a 1 ppm (Figura 3.3). Uma vez que, a gama de frações mássicas dos analitos das partículas de motores está compreendida entre 500 ppm e 100%, o recurso a ICP e AAS para apuramento da composição química das ligas das partículas carece de diluições, com consequente destruição da amostra.

A técnica LIBS poderia ser aplicada na análise de partículas. Contudo, a grande desvantagem desta técnica é o facto de ser destrutiva: a incidência do feixe de laser para criação de plasma, deixa uma pequena cratera na amostra analisada. Esta característica técnica, além de não ser negligenciável quando se tratam de amostras muito pequenas (50-500  $\mu\text{m}$ ), não permite a repetibilidade de resultados devido à heterogeneidade da partícula [40].

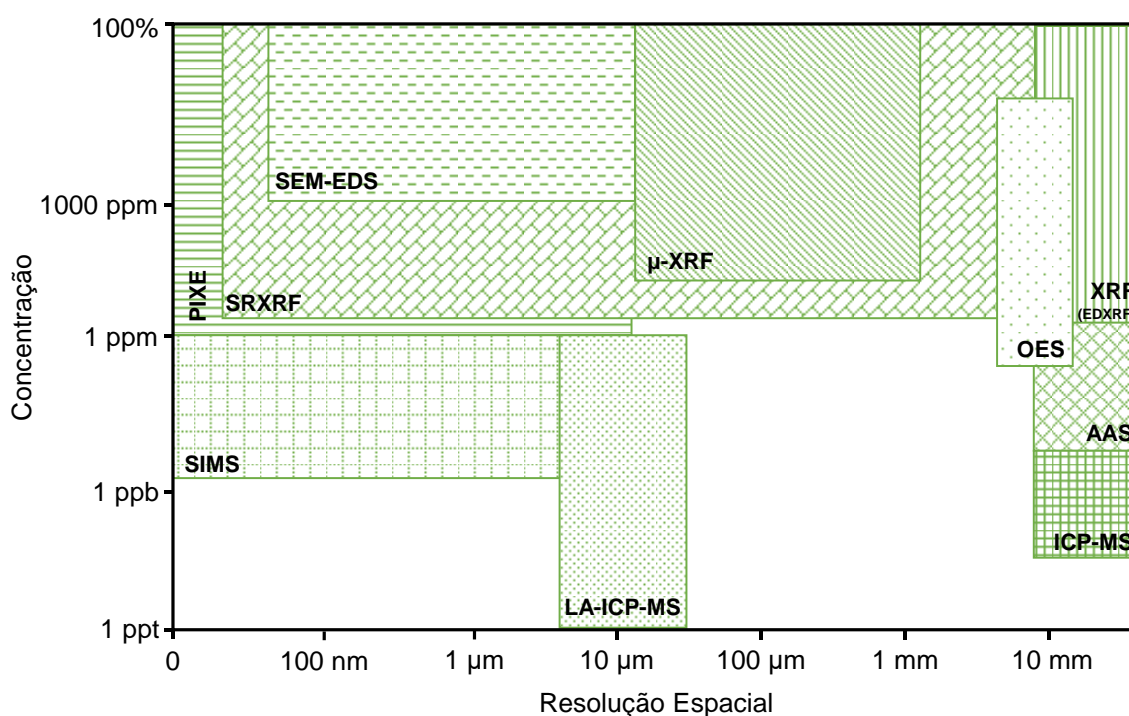


Figura 3.3: Métodos analíticos, suas resoluções espaciais e gama de frações mássicas [33].

A técnica OES é similar à LIBS no aspeto de alterar a morfologia da amostra. Na análise OES, a amostra é colocada sobre um elétrodo que produz uma faísca, gerando plasma [41]. Além desta importante desvantagem, a resolução espacial desta técnica é limitada (Figura 3.3).

A ferrografia é uma técnica que, embora válida, está muito dependente da experiência do analista que a executa e requer muito tempo de análise [42]. A NAA partilha desta última desvantagem. Além disso, a NAA requer grande investimento em equipamento e material radioativo [36].

M. Haschke [33] acrescenta a PIXE (*Particle Induced X-Ray Emission*), AES (*Atomic Emission Spectroscopy*), STEM (*Scanning Transmission Electron Microscope*), SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*) e SRXRF (*Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence*), às técnicas elegíveis para análise de partículas. No entanto, estas têm como desvantagens o elevado esforço instrumental para implementação destas técnicas, que se traduz em elevados custos de aquisição de equipamento e elevada complexidade na operação deste. O facto de as análises terem de ser conduzidas sob condições especiais (*Ultra High Vacuum*) também é uma desvantagem face a outras técnicas de microanálise.

De facto, a técnica XRF é a mais implementada neste âmbito, quer pelas suas vantagens [36, 40] quer pela sua menção nas normas e relatórios da especialidade [3, 38, 43]. Não obstante, e porque a sua resolução espacial é limitada (Figura 3.3), esta técnica é complementada com outras que mitigam esta desvantagem.

Jenkins [44] aconselha que se recorra a *electro-beam microprobe* ou a SEM, equipados com um espectrómetro de raios-X, no caso de amostras de quantidade limitada e quase invisíveis a olho nu, características inerentes a grande parte das partículas metálicas no âmbito deste trabalho. O  $\mu$ -XRF também é indicado na análise deste tipo de amostras. Uma das razões que fundamenta a opção por estas técnicas/equipamentos está relacionada o facto dos espectrómetros clássicos de XRF terem melhores desempenhos para amostras *bulk* ou com áreas superficiais elevadas ( $\sim 3 \text{ cm}^2$ ) [44]. O recurso a colimadores finos poderá melhorar a qualidade dos resultados destes aparelhos mas estes, idealmente, terão que ter um diâmetro menor ou igual ao da amostra a analisar [44], o que nem sempre é possível e daí o recurso à microscopia. O SEM alia a quantificação elementar à interpretação da morfologia da amostra. Esta última constitui-se como um indicador adicional (além da composição química) na identificação da proveniência da amostra analisada.

### 3.3. Técnicas de Microanálise SEM-EDS e $\mu$ -XRF

Duas técnicas com bom desempenho na análise de amostras sólidas, heterogéneas, de quantidade limitada e tamanho micro, são o SEM-EDS (*Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy Analysis*) e a  $\mu$ -XRF (*Micro X-Ray Fluorescence*). Pelo facto de serem técnicas de microanálise, têm diâmetros de feixe incidente na ordem dos micrómetros, permitindo medições nas partículas em pontos relativamente planos, minimizando-se assim o efeito que a rugosidade da partícula tem na intensidade da fluorescência emitida (ver secção 3.6 Efeitos de Rugosidade e Tamanho da Partícula).

Importa na sequência dos diâmetros de feixe incidente, tecer algumas considerações sobre a componente ótica da radiação. Em XRF, o estreitamento do feixe de radiação incidente é feito recorrendo a colimadores, esquematizados na Figura 3.4. Estes, limitam o feixe incidente por absorção. Para isto, os colimadores são feitos de materiais com grande coeficiente de atenuação mássico (e.g. tungsténio, ouro ou chumbo) e têm uma espessura suficiente (i.e. 0,5 – 1 mm) para bloquear raios-X na gama de energias 40-50 keV. Os colimadores conseguem diâmetros pontuais até 300  $\mu\text{m}$  [33]. Nas técnicas de microanálise, são frequentemente utilizados tubos monocapilares ou policapilares para a redução da radiação incidente (Figura 3.4). Com estes, conseguem-se diâmetros pontuais até 10  $\mu\text{m}$  com policapilares, ou até 50  $\mu\text{m}$  com monocapilares [33]. O princípio físico que rege o estreitamento da radiação nestes instrumentos óticos é a reflexão total [33]. Ao contrário dos colimadores, nos capilares, acontece a concentração da radiação incidente que lhes é admitida e, conseqüentemente, tem-se a vantagem de ter maior intensidade de radiação no ponto de análise (medido em  $\text{kW/mm}^2$ ) com tubos de raios-X menos potentes, em comparação com tubos utilizados em XRF.

Os mínimos diâmetros pontuais de análise fazem com que estas técnicas de microanálise sejam dependentes da posição, i.e., para se conhecer com rigor a composição da partícula devem-se efetuar várias análises pontuais, em diferentes zonas da partícula ou, seleccionar-se áreas em que não se verifique oxidações ou resíduos de óleo. Os equipamentos que aplicam estas técnicas estão dotados de câmaras de vídeo para transmissão de imagem em direto.

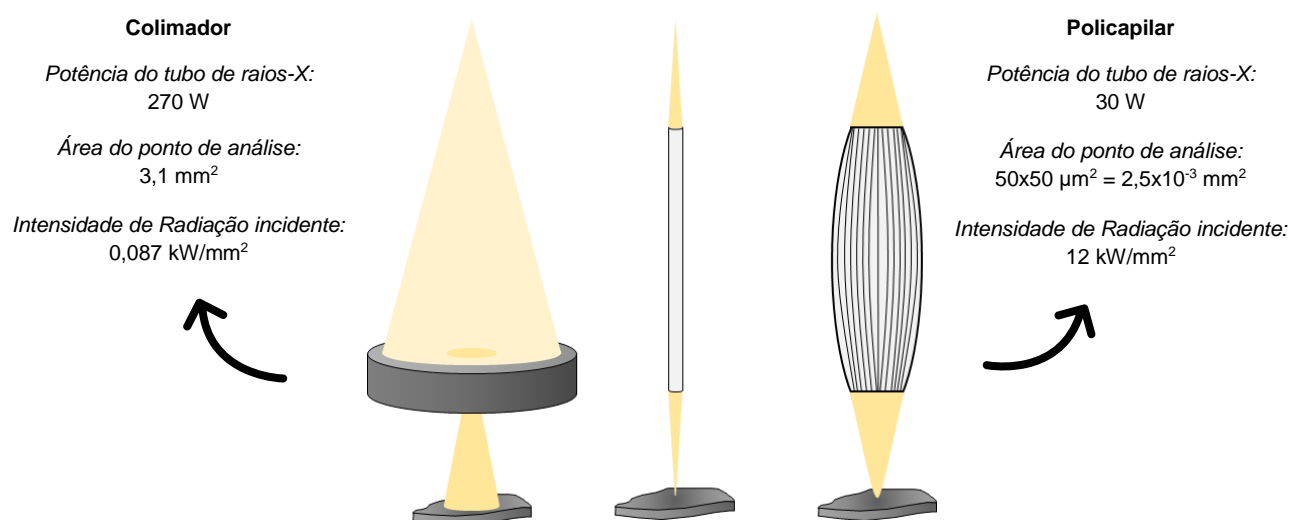


Figura 3.4: Comparação entre colimadores e concentradores capilares: monocapilar e policapilar (Adaptado de [33]).

A comparação entre o SEM-EDS e a  $\mu$ -XRF mostra que estas técnicas diferem na forma de excitação das amostras: no SEM-EDS as amostras são bombardeadas com elétrons com energias entre 2-30 keV. Por seu lado, na  $\mu$ -XRF o bombardeamento é feito com raios-X com energias entre 30-50 keV [33].

Relativamente à excitação com elétrons que acontece no SEM, é de referir, que pode configurar-se uma desvantagem face à excitação com fótons de raios-X no que concerne ao stress aplicado na amostra. A absorção de elétrons pela amostra traduz-se num elevado impacto energético nesse material. Esta energia provoca o aquecimento da amostra podendo danificá-la (e.g. aparecimento de microfissuras). Por outro lado, a absorção de fótons de raios-X não tem um grande impacto energético na amostra e, portanto, esta irá aquecer menos, em comparação com o que se verifica em SEM, não comprometendo a integridade da amostra ou provocando alterações na sua morfologia. Em termos de parâmetros operacionais, isto significa que em  $\mu$ -XRF podem ser usadas energias de excitação superiores, em comparação com aquelas que são empregues em SEM-EDS [13, 33].

As diferenças passam também pelo tratamento das amostras. As amostras para  $\mu$ -XRF não necessitam de ter condutividade elétrica e podem, praticamente, ser analisadas diretamente, i.e., sem grande preparação. Nos equipamentos de SEM mais comuns (comerciais e de bancada), como a excitação é feita recorrendo a elétrons que transportam cargas elétricas para amostras, essas cargas têm que ser removidas para que não interfiram na qualidade da imagem transmitida, bem como na quantificação elementar. Caso a amostra não seja condutora, é necessário revesti-la com um banho de carbono ou ouro para a dotar de condutividade. Ora, isto é um esforço adicional na preparação da amostra que tem custos ao nível da instrumentação necessária para a preparação e tempo despendido [33]. Salva-se, contudo, a existência de variantes de SEM especializadas, e.g. ESEM (*Environmental Scanning Electron Microscopy*), na análise de amostras sem recobrimento. Porém, a técnica de ESEM, é mais dedicada à análise de sistemas biológicos e, não tem tanta implementação comparativamente com o SEM clássico, de bancada.

Além da condutividade superficial, a técnica de SEM, tipicamente, necessita que a superfície de análise esteja polida, isenta de oxidações e sujidade pois, os elétrons têm baixo poder penetrante (o volume de análise é de poucos  $\mu\text{m}^3$ , ao passo que, em  $\mu$ -XRF, o volume de análise é de alguns milhares de  $\mu\text{m}^3$ ) e, portanto, a superfície é que irá ser medida, sendo conveniente que esta seja representativa do *bulk* da amostra [33].

O meio de medição é outro fator de diferença que torna a técnica de  $\mu$ -XRF mais versátil, alargando o leque de tipos de amostras que podem ser analisadas. Em  $\mu$ -XRF pode utilizar-se vácuo (10-50 mbar) ou ar atmosférico [33] podendo, segundo este último, realizar-se a análise de amostras líquidas. Em SEM clássico, é imperativo que a câmara seja evacuada até se alcançar uma pressão inferior a 0,01 mbar [33].

Quanto aos elementos que são detetados, o SEM-EDS consegue quantificar analitos com linhas características a partir da linha K do berílio. Por seu lado, a técnica  $\mu$ -XRF só deteta elementos a partir do sódio [33]. Posto isto, se se efetuar uma análise em  $\mu$ -XRF, técnica na qual a quantificação elementar efetua-se, praticamente sempre, com recurso ao método dos parâmetros fundamentais, que requer uma normalização da composição para 100%, amostras que contenham carbono e oxigénio na sua composição, em concentração relativamente elevada, não terão estes elementos químicos quantificados (elementos fora da gama de análise da técnica), o que introduz erro em todas as quantificações dos elementos de interesse.

As técnicas também revelam diferentes sensibilidades em diferentes gamas de energia. A técnica SEM-EDS tem melhor sensibilidade na gama dos elementos leves e a  $\mu$ -XRF na gama dos elementos pesados. Isto encontra a seguinte explicação: O SEM-EDS emprega tensões de excitação mais baixas para incrementar a resolução espacial. Estas tensões baixas permitem, apenas, a medição de linhas características K dos elementos leves. Para quantificar elementos pesados, tem que se recorrer às suas linhas características L e M. Porém, estas linhas encontram-se frequentemente sobrepostas com as linhas K dos elementos leves (*overlap*, por exemplo, entre S-K $\alpha$  e Mo-L $\beta$  e Pb-M $\alpha$ ) [33], podendo constituir uma dificuldade na quantificação dos elementos pesados, pois as linhas L e M são menos intensas, em comparação com as suas linhas K. Esta questão já não se levanta em relação à técnica  $\mu$ -XRF: como tem energias de excitação mais elevadas, permite a expressão das linhas características K dos elementos mais pesados, podendo estas ser usadas para a quantificação elementar desses elementos.

Em suma, e decorrente do acima disposto, a combinação de  $\mu$ -XRF com SEM-EDS pode ser muito útil para uma caracterização completa da amostra. Esta associação permite não só, quantificações bastante precisas, mas também o estudo estrutural e morfológico das amostras. Esta combinação é instrumental e comercialmente possível: os fabricantes de SEM-EDS apresentam a opção de adicionar um tubo de raios-X ao microscópio eletrônico [33],

### 3.4. Artíficos nos Espectros

A espectrometria XRF envolve a interpretação, por parte do técnico/analista ou de um *software* de análise e quantificação, dos espectros obtidos. Neste âmbito, é reportado na literatura a ocorrência de certos artifícios que se não devidamente conhecidos, poderão enviesar a análise supramencionada. Estes artifícios podem ser atribuídos ao detetor (picos de escape e picos de soma) ou à fonte de radiação primária (picos de difração) [15, 45].

Os picos de soma ocorrem no espectro quando dois fótons alcançam o detetor de raios-X simultaneamente. Uma vez que o circuito eletrônico não consegue discriminar as energias de cada fóton, registará este evento como se tratando de apenas um fóton com energia correspondente à soma das energias dos dois fótons.

Existe um valor de corrente ótimo para uma dada análise que depende da eficiência de fluorescência da matriz, da diferença de potencial aplicada, e da rapidez com que o detetor consegue processar o sinal sem que ocorra a sua saturação. Para a determinação deste valor de corrente ótimo, basta assegurar que o tempo morto<sup>6</sup> é próximo de 50%, sem os ultrapassar [46, 47]. Este valor de corrente, além de minimizar o fenómeno dos picos de soma, evita que demasiados impulsos (fótons) alcancem o detetor, num curto intervalo temporal, o que provocaria a saturação do sistema com consequente imprecisão na quantificação dos impulsos por níveis de energia [47].

Os picos de escape, por seu lado, resultam da interação dos fótons de raios-X emitidos pela amostra com os átomos do semiconductor que constituem o detetor. A radiação característica que alcança o detetor pode provocar excitação dos átomos do semiconductor com consequente emissão de raios-X ( $K\alpha$ ) característicos do elemento químico que o constitui (e.g. silício, germânio, iodo). Assim, o fóton característico proveniente da amostra, tendo desencadeado a fluorescência de raios-X do semiconductor, cede parte da sua energia, ficando com um valor energético inferior ao que tinha inicialmente. Será neste valor de energia (Equação (3.3)) que, no espectro, se registará o designado pico de escape correspondente à diferença de energias [48].

$$\begin{aligned} E_{\text{pico de escape}} &= E_{K\alpha} - E_{K\alpha \text{ do elemento semiconductor do detetor}} \\ E_{\text{pico de escape}} &= E_{L\alpha} - E_{K\alpha \text{ do elemento semiconductor do detetor}} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Existem dois tipos de dispersão que se manifestam nos espectros sob a forma de picos e, que se encontram intrinsecamente associados à fonte emissora de raios-X, mais concretamente, ao ânodo (alvo): dispersão de Rayleigh e dispersão de Compton (ver secção 2.3).

Tratando-se da dispersão de Rayleigh, os fótons produzidos pelo ânodo embatem no material da amostra, alterando, sem perda de energia, a sua direção de movimento, dirigindo-se para o detetor onde são medidos. Assim, é possível ver no espectro picos característicos do elemento químico que constitui o ânodo. Os elementos mais comumente utilizados em ânodos são o molibdénio, tungsténio, prata e ródio. Para que nos espectros não se verifique picos característicos do ânodo, procede-se à absorção desta radiação característica através de um filtro de radiação primária [8].

Na dispersão de Compton, o fóton proveniente do ânodo perde energia após o embate com o material da amostra. Isto conduz ao aparecimento, no espectro, de um pico adjacente, pelo lado de menor energia, a cada pico característico do ânodo, resultante da dispersão de Rayleigh. [8, 48].

<sup>6</sup> Tempo morto é o tempo necessário para o detetor, e o amplificador e processador de pulsos associados, para registar e medir a energia de um fóton de raios-X. Durante este tempo, o sistema ocupa-se apenas do processamento do pulso gerado pelo fóton, ignorando qualquer outro fóton que chegue ao detetor. Expressa-se em percentagem do tempo total de medição. O tempo real da análise será a soma do tempo total de medição com o tempo morto.

Os fenómenos supracitados aparecem nos espectros, mas não interferem grandemente nas quantificações elementares pois são previsíveis de ocorrer e os equipamentos têm filtros de radiação primária, bem como perfis de varrimento adaptados à análise dos elementos de interesse.

### 3.5. Transmitância e Atenuação de Raios-X

Além dos filtros que integram a instrumentação dos aparelhos e dos perfis de varrimento que ajustam a intensidade de corrente e a diferença de potencial em função dos elementos que se pretende analisar, a escolha da “atmosfera” da câmara tem particular relevância, principalmente no que concerne à análise de elementos leves (Na-Ca).

Existem 3 opções principais de “atmosfera” da câmara onde se colocam as amostras: ar atmosférico, hélio ou vácuo. Quando se pretende determinar elementos de baixo número atômico deve-se efetuar a análise com a câmara de amostras isenta de ar, recorrendo-se à purga deste pela injeção contínua de hélio ou, alternativa e preferencialmente, efetuando-se vácuo (não aplicável para amostras líquidas e pós soltos) [49]. A preferência pela análise a vácuo está relacionada com o efeito de atenuação que a matéria tem nos raios-X.

O coeficiente de atenuação mássico encontra-se intrinsecamente ligado ao rácio entre a intensidade de radiação incidente e a da radiação transmitida (ver secção 2.4): quanto maior este coeficiente, menor a intensidade da radiação transmitida. Este coeficiente depende da matéria atravessada e da energia/comprimento de onda do fóton de raios-X. Quanto à matéria atravessada, o percurso dos raios-X característicos, convém selecionar-se um gás de baixo número atômico (hidrogénio ou hélio) pois, quanto menor o número atômico menor o coeficiente de atenuação mássico para uma determinada energia de fóton. O recurso ao hélio em detrimento do hidrogénio prende-se com as condições de segurança exigidas na operação com este último [50].

Observe-se também (Figura 3.5) que os fótons de raios-X mais absorvidos são aqueles com energias mais baixas. Estes correspondem aos elementos leves, sendo os mais relevantes na identificação de ligas o magnésio ( $K\alpha$  1,253 keV), o alumínio ( $K\alpha$  1,487 keV) e o silício ( $K\alpha$  1,740 keV). A consequência disto é a redução da quantidade de fótons que alcançam o detetor, podendo, em condições extremas e particularmente em atmosfera de ar e árgon, conduzir à não deteção dos elementos leves das amostras.

Refira-se ainda o facto de tanto o hidrogénio como o hélio não possuírem picos característicos na região dos raios-X [51]. Relativamente, por exemplo, ao hidrogénio, a série de Lyman é a que envolve transições eletrónicas com emissão dos fótons mais energéticos, estes com energias atribuídas à gama do UV (Ultravioleta). Assim, estes dois elementos não são fonte de artifício nos espectros de raios-X a analisar.

Outro aspeto que merece pesquisa no âmbito desta secção é a janela de berílio que se encontra justaposta ao detetor de silício. Geralmente, com uma espessura entre 8 e 12,5  $\mu\text{m}$  [52]–[55], estas janelas têm transmitâncias que variam com a energia do fóton de raios-X que a atravessa. Na Figura 3.6, são destacadas as faixas de energias mais baixas pois é nestas que os baixos valores de transmitância podem constituir um obstáculo à correta deteção dos elementos leves, à semelhança do já enunciado relativamente aos percursos da radiação.

Atualmente, existem detetores a serem comercializados com janelas poliméricas (poliimida [56]) e estudos no sentido da elaboração de janelas para detetores de raios-X com outros materiais. S. Huebner, no seu trabalho [57], estuda e desenvolve janelas de grafeno como alternativa às janelas de berílio tradicionais. Na Figura 3.6, expõem-se as transmitâncias de duas janelas de grafeno com 1  $\mu\text{m}$  e 2  $\mu\text{m}$  de espessura, que se comparam com a transmitância de uma janela de berílio com 10  $\mu\text{m}$  de espessura. As janelas de grafeno exibem maiores taxas de transmitância na gama de energia 0 – 2,5 keV. No perfil de transmitância das janelas de grafeno regista-se uma descontinuidade devida ao pico de absorção do carbono.

É prática comum recorrer-se a filmes para fixar as partículas nos seus porta-amostras. Estes filmes são de natureza polimérica e as suas principais designações comerciais são: Etnom<sup>®</sup>: polietileno naftalato; Mylar<sup>®</sup>: polietileno tereftalato; Prolene<sup>®</sup>: polipropileno; Kapton<sup>®</sup>: poliimida; Policarbonato (Polycarbonate); J-Lar<sup>®</sup>. Nenhum destes filmes é adesivo à exceção do J-Lar<sup>®</sup>. A fita J-Lar<sup>®</sup> consiste num filme transparente de polipropileno bi-orientado (BOPP), com uma camada adesiva acrílica de base solvente. Esta fita tem uma espessura de 70  $\mu\text{m}$ , de acordo com a especificação técnica [58].

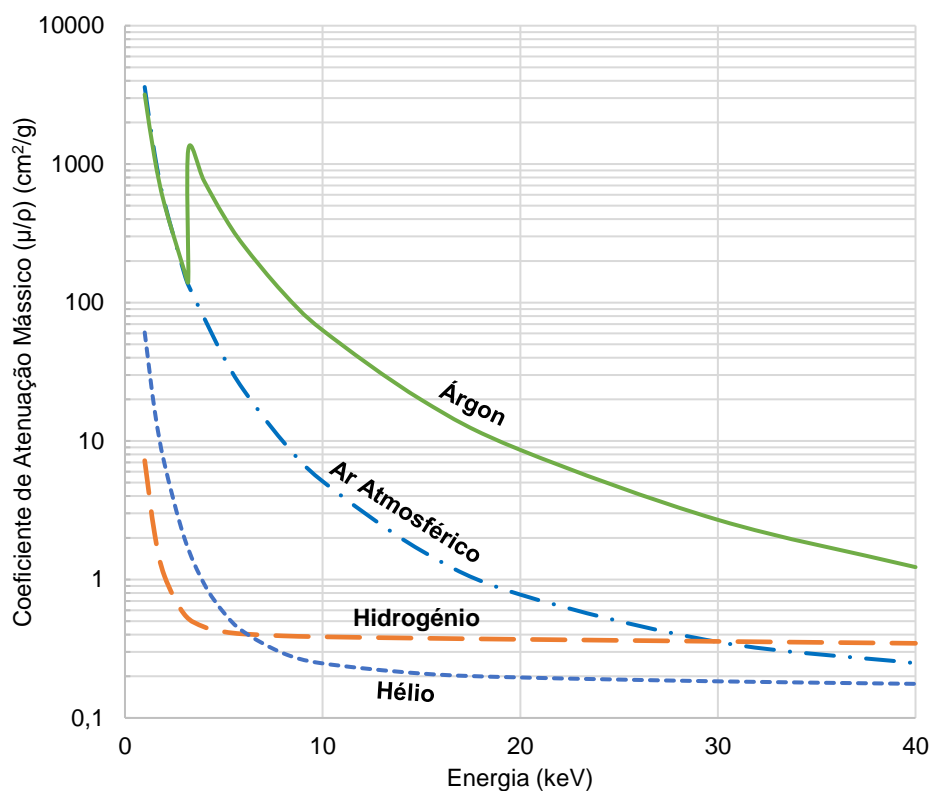


Figura 3.5: Comparação dos coeficientes de atenuação mássicos de vários gases<sup>7</sup> [59].

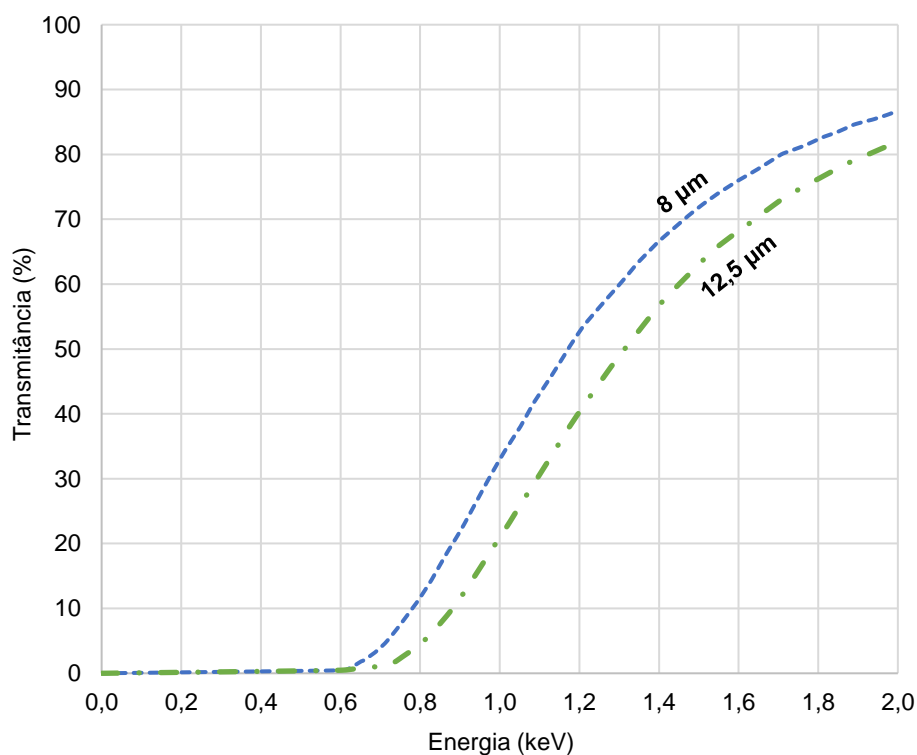


Figura 3.6: Variação da transmitância de janelas de berílio para fótons de raios-X até 2 keV [54, 55].

<sup>7</sup> A descontinuidade verificada no perfil do argon designa-se por *absorption edge* (limite de absorção) e ocorre quando a energia do fóton corresponde à energia de ligação de um eletrão de uma determinada camada (K, L, M, etc.), neste caso, da camada K; é a energia mínima para ejetar um eletrão da camada K.

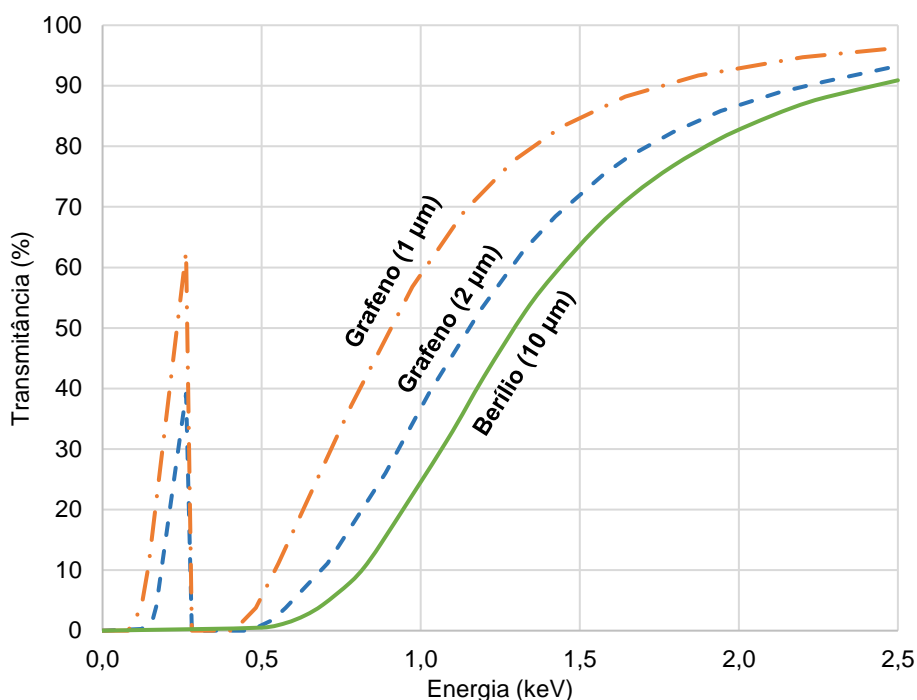


Figura 3.7: Comparação da transmitância de janelas de grafeno e berílio para fótons de raios-X até 2,5 keV [57].

A escolha do filme é importante no suporte de amostras líquidas e deve observar dois critérios: a sua resistência química e a percentagem de transmitância das linhas características dos elementos de interesse (analitos) [75]. A espessura deverá ser a menor possível, pois como se observa na Figura 3.8, dentro de cada tipo de filme e, na gama de energias considerada, a absorção aumenta com o aumento da espessura do filme. Note-se também que, a transmitância de radiação característica, é sempre afetada pela colocação de um filme entre a amostra e o detetor.

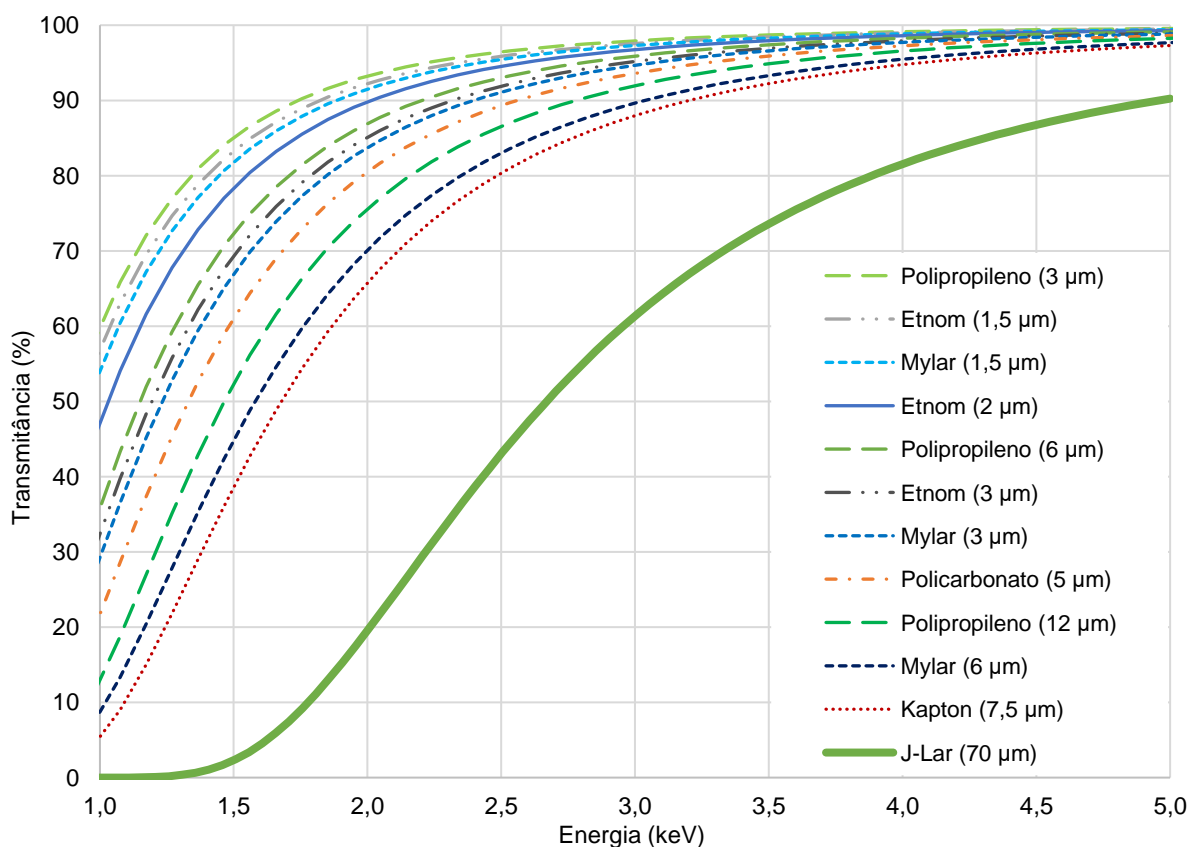


Figura 3.8: Transmitância de filmes utilizados na preparação de amostras para análise por XRF [60, 61].

Para amostras sólidas, existem outros métodos de fixação que evitam o bloqueio da radiação característica de elementos leves causado pela utilização de filmes de suporte. Assim, deve optar-se por fixar as partículas sólidas, nos porta-amostras, com recurso a cola de cianoacrilato ou outra que não contenha na sua composição elementos químicos com número atômico superior a 11. O cianoacrilato é um composto químico, à base de carbono, hidrogénio, oxigénio e azoto e, encontra-se facilmente sob a designação comercial de “Super Cola”. Pode ser utilizado na fixação de amostras sólidas a serem analisadas em aparelhos de XRF, com análise na gama de elementos Na-U (sódio ao urânio). Noutras técnicas analíticas, que permitam a análise elementar de um maior número de elementos da tabela periódica (e.g. SEM-EDS), a fixação com cianoacrilato está sujeita a restrições de tamanho da partícula: no caso de amostras muito pequenas, estas podem ficar incluídas na gota de cola, ocorrendo contaminação da amostra. A solução reside na utilização de adesivos de carbono, que fixam as partículas, sem as contaminar. Estes adesivos de base carbono não afetam as análises, pois a técnica de SEM-EDS permite focar e analisar pontos (*spots*) ou áreas das partículas em si.

### 3.6. Efeitos de Rugosidade e Tamanho da Partícula

A rugosidade da superfície da amostra alvo de análise é um parâmetro que é fonte de erros nas quantificações obtidas. Este efeito, à semelhança do que tem sido referido anteriormente, é mais severo quando se pretende medir raios-X de baixa energia [62]. Irregularidades na superfície da amostra provocam variações nas distâncias percorridas pelas radiações X incidente e emitida e promovem fenómenos de absorção e blindagem. Estes fenómenos interferem com as intensidades dos raios-X característicos, introduzindo erros na quantificação elementar. Note-se que, todos os sistemas de XRF são calibrados com base numa distância e ângulo fixos entre amostra-fonte de raios-X e amostra-detetor utilizando-se, para isto, padrões uniformes [44, 63].

A regra que se deve considerar neste contexto é que a rugosidade da superfície não deve exceder a profundidade (na amostra) que provoque uma absorção de 10% (90% transmitida) da radiação medida [44]. Matematicamente, vem:

$$I_T = 0,9 = \exp(-\mu \cdot \rho \cdot x_{90\%}) \quad (3.4)$$

Onde,

$\mu$  = Coeficiente de absorção mássico ponderado para toda a amostra ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )

$\rho$  = Massa volúmica da amostra ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$x_{90\%}$  = “Profundidade” máxima da rugosidade =  $\frac{\ln(0,9)}{-\mu \cdot \rho}$  cm

A título de exemplo, para a medição da linha  $K\alpha$  de crómio numa liga de aço,  $x_{90\%}$  toma o valor de  $1,2 \mu\text{m}$  [44].

Apesar de a técnica de XRF poder ser aplicada em amostras sem grande tratamento prévio, um procedimento para a minimização ou eliminação dos erros de quantificação introduzidos pela rugosidade e não homogeneidade da superfície é a limpeza e polimento da amostra a analisar [62, 64, 65]. R. Sitko [66] acrescenta a estes processos preparativos a digestão com ácidos e medição da amostra líquida.

Pela gama de tamanho das limalhas ( $50 \mu\text{m}$  a poucos mm) alvo de estudo neste trabalho, nenhuma das soluções acima apresentadas se configura viável. Na impossibilidade de efetuar o tratamento da amostra ou quando esses são morosos, surgiram, como alternativa, técnicas à escala “micro” como a  $\mu$ -XRF ou SEM-EDS [67, 68] que dispensam os procedimentos de polimento das amostras e permitem focar o feixe de raios-X ou eletrões, respetivamente, em áreas na ordem das dezenas de microns. Estando já implementadas no contexto da geologia [69] e arqueologia [70], estas técnicas permitem procurar (com recurso à microscopia associada a estes equipamentos) zonas da amostra com menos irregularidades, minimizando assim o efeito que a rugosidade tem na quantificação dos elementos.

### 3.7. Efeito de Matriz e Espessura

A quantificação em XRF consiste na medição da intensidade da fluorescência associada a transições eletrónicas na gama dos raios-X e a sua conversão em concentrações dos elementos que as originam, determinando-se, assim, a composição da amostra. Não obstante, as intensidades medidas não dependem



apenas da concentração de cada analito, mas também, e além de outros fatores já mencionados, da influência dos elementos vizinhos, no designado efeito de matriz [18, 66].

Os efeitos de matriz, na espectrometria XRF, são causados pela absorção e intensificação da radiação X na amostra (Figura 3.9).

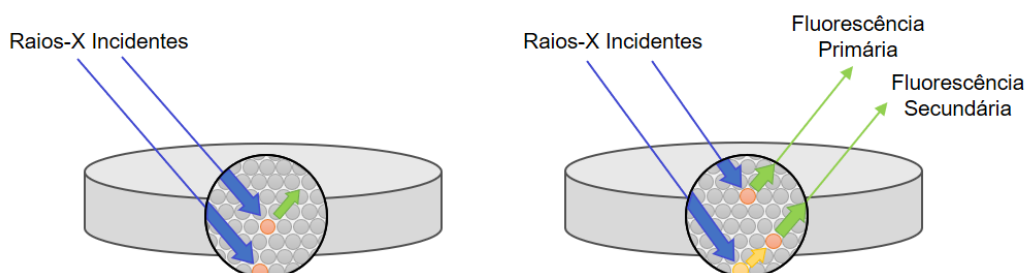


Figura 3.9: Esquematisação dos efeitos de matriz: absorção (esquerda) e intensificação ou fluorescência secundária (direita).

A absorção classifica-se em primária ou secundária se a amostra absorver radiação primária (incidente) e radiação característica, respetivamente. Observa-se uma maior absorção em amostras que contenham elementos em que a energia à qual ocorre o pico de absorção é ligeiramente inferior à energia da linha característica do analito. Quando os elementos da matriz emitem radiação característica com energia ligeiramente superior à energia do pico de absorção do analito, este é excitado para emitir radiação característica, além da excitação proveniente da fonte de raios-X. Isto designa-se por fluorescência secundária ou intensificação [66].

Os efeitos de matriz resultam numa relação não linear entre a radiação fluorescente característica de um analito da amostra e a sua concentração. Na Figura 3.10, ilustram-se os efeitos da intensificação (curva B) e absorção (curva C), utilizando como exemplos ligas binárias de ferro-níquel e ferrocrómio, respetivamente. A curva A traduz um caso onde os efeitos de matriz são desprezados (relação linear entre a radiação emitida e a concentração do analito) [66].

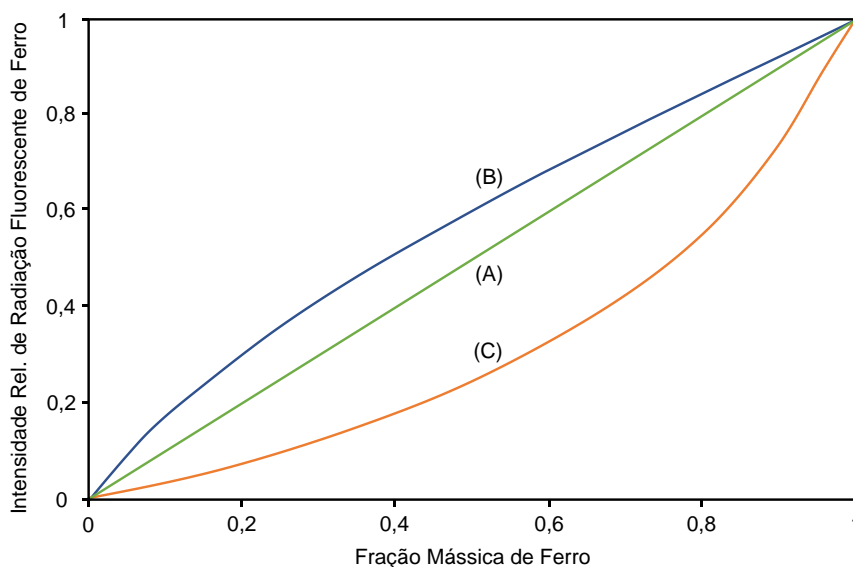


Figura 3.10: Influência dos efeitos de matriz na intensidade de radiação característica emitida pelo ferro em relação com a sua fração mássica em amostras de ferro-níquel (B) e ferrocrómio (C). A relação linear (curva A) traduz a ausência de efeitos de matriz [66].

Existe uma relação entre a espessura da amostra e a intensidade dos efeitos de matriz. Contudo, quando se analisam amostras finas, os efeitos de matriz podem ser negligenciados: verifica-se linearidade entre a intensidade das linhas características dos analitos e as suas concentrações (Figura 3.11) [71]. Amostras finas são aquelas que possuem uma espessura inferior à designada espessura infinita que é mínima espessura à qual a amostra absorve todos os raios-X primários emitidos pelo aparelho de XRF, bem como os raios-X secundários provenientes das zonas mais profundas da amostra [66, 71].

Para o cálculo da espessura (crítica) infinita (Equação (3.5)), considera-se que a amostra emite 99% da radiação fluorescente (e, consequentemente, 1% da radiação é transmitida) [44, 71].

$$t_{99\%} = \frac{-\ln(1 - 0,99)}{\rho[\mu(E_0) \csc \psi_1 + \mu(E_i) \csc \psi_2]} \quad (3.5)$$

Onde,

$\rho$  = Massa volúmica da amostra ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$\mu(E_0)$  = Coeficiente de atenuação mássico (em relação aos raios-X incidentes) ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )

$\mu(E_i)$  = Coeficiente de atenuação mássico (em relação aos raios-X característicos do analito i) ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )

$\Psi_1$  = Ângulo de incidência da radiação excitante (rad)

$\Psi_2$  = Ângulo de partida da radiação fluorescente (rad)

Um valor típico de  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$  é  $\frac{\pi}{4} \text{ rad} = 45^\circ$  [72]. No entanto, outros valores angulares são possíveis (e.g.,  $\Psi_1 = \frac{\pi}{3} \text{ rad} = 60^\circ$  e  $\Psi_2 = \frac{2\pi}{9} \text{ rad} = 40^\circ$ ) [71].

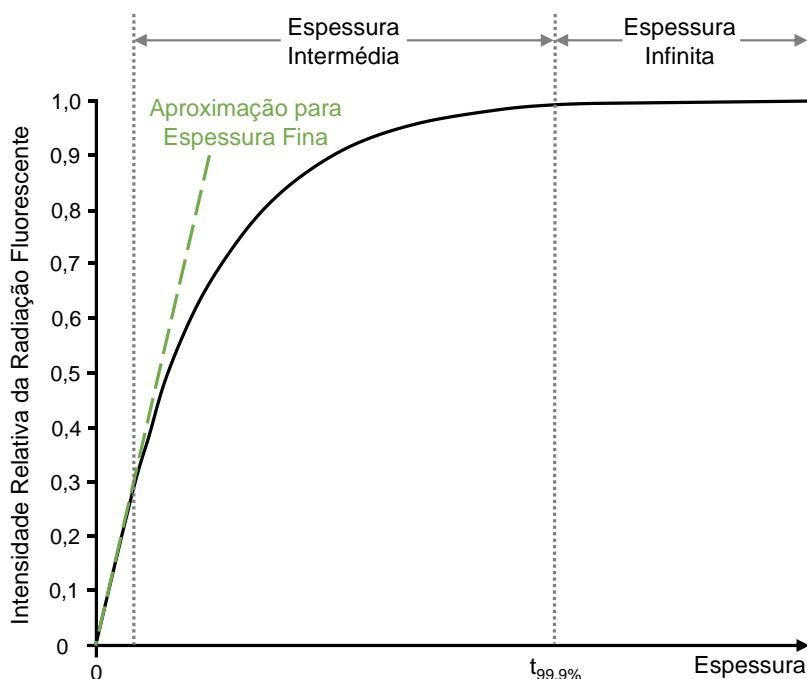


Figura 3.11: Relação entre a intensidade de fluorescência, efeitos de matriz e espessura da amostra na análise XRF [71].

Apesar de os efeitos de matriz poderem ser desprezados nas amostras finas, a intensidade da radiação fluorescente dos analitos depende da espessura, dos rendimentos de fluorescência, coeficientes de absorção atômica, probabilidades de transição, etc. Estas informações podem ser fornecidas aos equipamentos pela utilização de padrões certificados com efeitos de matriz semelhantes às amostras, mas estes apenas existem para amostras com espessura infinita. R. Sitko [71] reporta vários trabalhos onde se recorre a métodos de quantificação teóricos para a análise quantitativa deste tipo de amostras. Para efeitos de estudo e comparação de amostras com espessura intermédia, deve-se assegurar que a espessura das várias amostras é semelhante, para que este parâmetro, do qual depende a intensidade de radiação fluorescente, afete de igual forma todos os espectros e quantificações geradas. Contudo, e acrescentando ao já abordado nas secções 3.1 e 3.2, uma maior exatidão na quantificação elementar requer técnicas de escala “micro” como  $\mu$ -XRF ou SEM-EDS. No caso de as amostras não cumprirem o requisito de espessura infinita para XRF, é preferível o uso da técnica de SEM-EDS: como o bombardeamento é feito com eletrões, não alcança camadas mais profundas das amostras (análise mais superficial). Assim, além de ter maior resolução espacial, tem também maior resolução lateral que a técnica XRF [73].

### 3.8. Métodos de Quantificação

Depois de se abordar a adequabilidade da técnica e preparação das amostras; o tipo de amostra (partículas metálicas) e as suas características morfológicas como a rugosidade, o tamanho, a espessura; as condições de medição, termina-se este capítulo com considerações acerca dos métodos de quantificação existentes tendo em conta os efeitos de matriz. Estes métodos podem dividir-se em duas grandes categorias: os métodos de compensação e de correção dos efeitos de matriz (Figura 3.12).

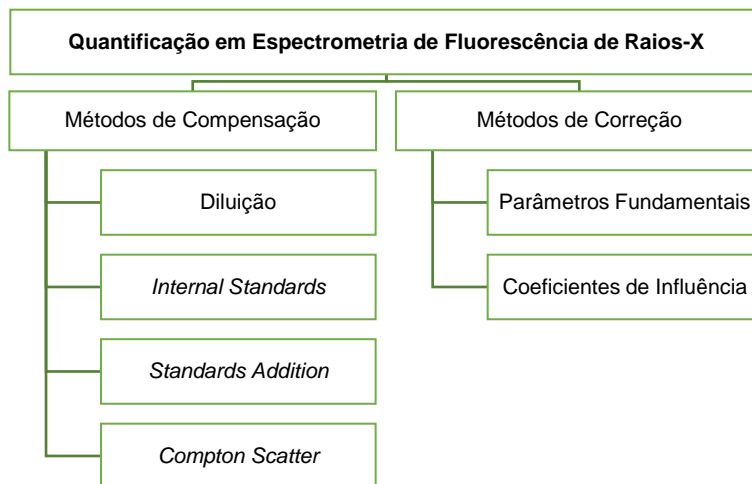


Figura 3.12: Métodos aplicados na análise quantitativa por espectrometria XRF (Adaptado de [66]).

Os métodos de compensação requerem a preparação da amostra e permitem a determinação quantitativa de apenas um ou poucos mais elementos. São pouco utilizados em contexto de análise XRF mas, amplamente aplicados (à exceção da *Compton scatter*) noutras técnicas analíticas como a AAS [66].

Os métodos de correção de matriz são, por sua vez, amplamente empregues na técnica XRF. Estes métodos baseiam-se em cálculos matemáticos e dispensam técnicas preparativas de amostras, utilizando uma característica intrínseca à técnica de fluorescência de raios-X: é a única técnica analítica em que é possível, através de cálculos teóricos, apurar-se a intensidade da radiação característica de um dado analito [66].

Nestes métodos, inclui-se, o método dos parâmetros fundamentais. Este método pressupõe que as amostras a analisar são homogêneas, de espessura infinita e, com superfície de análise sem rugosidade. O método de parâmetros fundamentais sustenta-se na equação de Sherman (Equação (3.6)) e nos parâmetros (fundamentais) que a acompanham [44, 66].

$$I_i(E_i) = \frac{\eta(E_i)}{4\pi \sin \psi_1} \int_{E_0=\phi_K}^{E_{max}} W_i \tau_{Ki}(E_0) \omega_{Ki} f \times \left( \frac{1 - \exp\{-\rho T [\mu(E_0) \csc \psi_1 + \mu(E_i) \csc \psi_2]\}}{\mu(E_0) \csc \psi_1 + \mu(E_i) \csc \psi_2} \right) \times I_0(E_0) dE_0 \quad (3.6)$$

Onde,

$I_i(E_i)$  = N° de fótons fluorescentes detetados por segundo por steradianos do elemento i-nésimo à Energia  $E_i$

$I_0(E_0) dE_0$  = N° de fótons incidentes por segundo por steradianos na gama de energias  $E_0$  até  $E_0+dE_0$

$\eta(E_i)$  = Eficiência de deteção do espectrómetro para fótons fluorescentes à Energia  $E_i$ , adimensional

$\psi_1$  = Ângulo de incidência da radiação primária (rad)

$\psi_2$  = Ângulo de partida da radiação fluorescente (rad)

$W_i$  = Frações mássica do elemento i na amostra (adimensional)

$\tau_{Ki}(E_0)$  = Coeficiente de absorção fotoelétrico apenas para a camada K do elemento i ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )

$\omega_{Ki}$  = Rendimento de fluorescência da camada K do elemento i (adimensional)

$f$  = Fração de energia da linha K medida em relação à energia total de toda a série K (adimensional)

$\rho$  = Massa volúmica da amostra ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$T$  = Espessura da amostra (cm)

$\mu(E_0)$  = Coeficiente de atenuação mássico total da amostra para a energia  $E_0$  ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )

$\mu(E_i)$  = Coeficiente de atenuação mássico total da amostra para a energia fluorescente  $E_i$  ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )

Note-se que,  $\mu(E_0)$  e  $\mu(E_i)$  são função da composição da amostra pela Equação (3.7):

$$\mu(E) = \sum_j W_j \mu_j(E) \quad (3.7)$$

Onde,

$W_j$  = Frações mássica do elemento  $j$  na amostra (adimensional)

$\mu_j(E)$  = coeficiente de atenuação mássico total do elemento  $j$  à energia  $E$  ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )

A equação (3.6) permite calcular a intensidade da radiação fluorescente de um analito da amostra de composição conhecida. Este método pode ser ou não calibrado antes de ser aplicado na análise de amostras de composição desconhecida. Esta calibração consiste na associação de um padrão (preferencialmente, o mais semelhante em morfologia e matriz à gama de amostras cuja composição se pretende determinar) que pode ser multielementos, apenas um elemento puro, sem restrições de espessura [18, 66]. Contudo, a sua composição tem de ser conhecida. Na impossibilidade de se obter um padrão com efeitos de matriz semelhantes ao das amostras a analisar, entra-se no domínio do método de parâmetros fundamentais *standardless* que fornece resultados com base em valores teóricos dos parâmetros fundamentais e eficiências e sensibilidades, determinadas em fábrica e inseridas na programação do próprio espectrómetro. A precisão do método de parâmetros fundamentais depende fortemente da incerteza dos parâmetros da equação (3.6) [66]. É de apontar que a associação de um padrão compensa os efeitos da acumulação de incerteza, melhorando a precisão do método.

Outro método para correção dos efeitos de matriz consiste nos designados algoritmos de coeficientes de influência. Este método baseia-se na determinação de um coeficiente numérico, uma constante, que permite corrigir a influência dos efeitos de matriz na intensidade e, consequentemente, na quantificação de cada analito de interesse.

Para se calcular estes coeficientes pode-se recorrer a uma via semi-empírica, através de fórmulas matemáticas e simplificações da equação de Sherman (Equação (3.6)) ou por uma via empírica, através da definição experimental desses coeficientes (modelos de regressões) aliada, também, a simplificações da equação de Sherman.

Nos *softwares* de fluorescência de raios-X, não é raro encontrarem-se módulos de quantificação elementar através de regressões lineares que aplicam e calculam os coeficientes de influência empíricos. Estes coeficientes, aplicam-se a sistemas binários e portanto, para calcular estes coeficientes em amostras com vários elementos, terão que se ter sistemas de equações [66, 74] em que o número destas últimas terá que ser igual ou superior ao número de coeficientes a determinar. Isto implica que o número de padrões, utilizado na elaboração da regressão, terá que ser também igual ou superior ao número de analitos a quantificar.

Os métodos de coeficientes de influência consideram:

- 1) Amostras de superfície plana e espessura infinita;
- 2) Radiação primária monocromática (se o feixe for policromático, poderá aproximar-se a uma radiação primária monocromática de alguns comprimentos de onda específicos);
- 3) O efeito de intensificação de fluorescência secundária como absorção negativa [74].

Estes dois últimos pontos estão incorretos do ponto de vista físico, mas não se incorre em grande erro se a determinação dos vários coeficientes de influência se fizer recorrendo a padrões com uma faixa pequena de concentração e composição muito similar à amostra a analisar [74]. Este requisito na calibração deste método torna-o de aplicação limitada. Além disto, mesmo com padrões que mimetizem razoavelmente os efeitos morfológicos e de tamanho das amostras desconhecidas, o facto de não se trabalhar com amostras/padrões uniformes introduz erros que poderão originar quantificações incorretas. Assim, este método de quantificação não é indicado para amostras/padrões sem grande preparação da área e rugosidade superficial e espessura dos espécimes [75].

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Equipamento Instalado

O aparelho que é utilizado para a identificação das limalhas metálicas é um espectrómetro de fluorescência de raios-X por dispersão de energia da marca *Oxford Instruments*, modelo ED2000, cuja fotografia se encontra na Figura 4.1. O sistema é constituído por 3 componentes: Espectrómetro XRF, computador e bomba de vácuo.

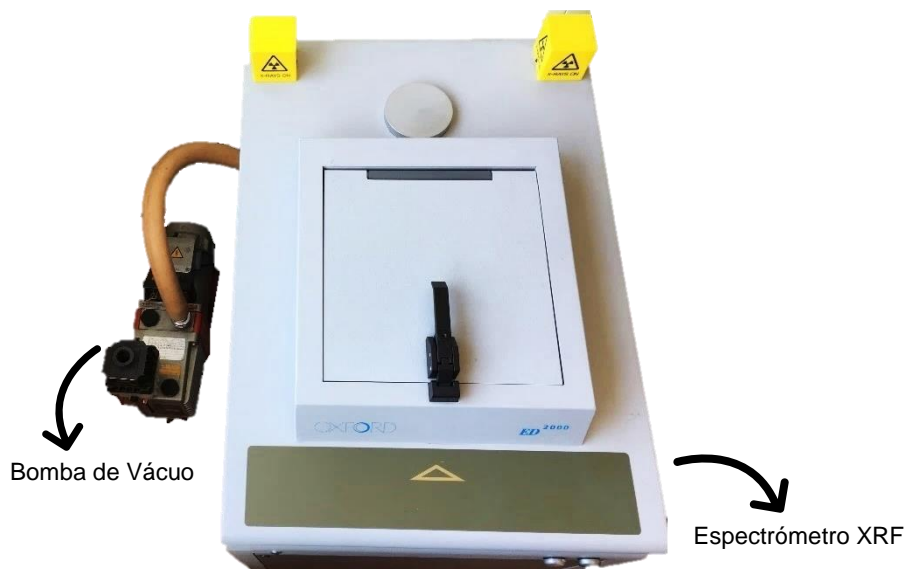


Figura 4.1: Espectrómetro instalado: EDXRF ED2000 - Oxford Instruments (Vista de Topo).

O espectrómetro XRF deteta e quantifica elementos químicos do sódio (Na) ao urânio (U), em amostras com tamanhos entre 0,2 a 250 mm [76]. Este equipamento inclui os seguintes componentes principais [76]:

- Tubo de raios-X com 50W de potência, composto por um ânodo de prata e um cátodo de filamento de tungsténio. Os fótons emergem do ânodo (alvo) com energias compreendidas entre os 4 e 50 kV, saindo do tubo por uma janela de berílio com uma espessura de 125  $\mu\text{m}$  [77]. A intensidade de corrente também é manipulável, variando entre 1-1000  $\mu\text{A}$ . Uma vez que, o embate dos eletrões, provenientes do cátodo, no alvo anódico gera calor, recorre-se a ar forçado para o arrefecimento do tubo de raios-X.
- Um processador de pulsos digitais com capacidade máxima de 90 000 cps (contagens por segundo).
- Detetor Si(Li) com uma resolução máxima de 140 eV, arrefecido com azoto líquido.
- 7 Filtros: *Thin Ag*, *Thick Ag*, *Very Thin Al*, *Thin Al*, *Thick Al*, *Thick Cu*, *Thin Ti*.

Além disto, como acessório tem-se: um carrossel para amostras com 16 posições; 3 colimadores de radiação incidente com diâmetros de 2, 5 e 8 mm, sendo o diâmetro externo destas peças de 18 mm.

Na operação do espectrómetro Oxford ED2000, a câmara de amostras pode estar sob vácuo, com ar atmosférico ou saturada de hélio. O hélio seria importante se fossem analisadas amostras líquidas dado que estas não podem ser submetidas a vácuo e este elemento tem um coeficiente de atenuação mássico inferior ao do ar. No entanto, como o objetivo primeiro é a análise elementar de partículas metálicas, a função do hélio sobrepõe-se à da utilização do vácuo e, portanto, sendo a instalação de uma bomba de vácuo menos complexa, dispensa-se a instalação de uma linha de fornecimento de hélio ao aparelho.

Na gestão da operação do espectrómetro supramencionado, a Oxford Instruments fornece o *software* XpertEase que possui módulos de análise qualitativa, quantitativa, com recurso ao método dos coeficientes de influência empíricos (no programa designa-se por “calibration”) e semi-quantitativa, utilizando o método dos parâmetros fundamentais (com a mesma designação no programa). Para este método, estão inseridos no algoritmo do programa os parâmetros teóricos (parâmetros fundamentais), necessários à quantificação dos elementos químicos.

## 4.2. Tipos e Preparação de Amostras

Para os trabalhos de produção e seleção de novos métodos de análise, limites de detecção instrumental e o estudo da influência do tipo de porta-amostras na identificação das ligas, solicitou-se à oficina que se produzissem limalhas de 8 tipos de aço, 2 tipos de ligas de alumínio e 2 tipos de ligas de cobre, num total de 12 tipos de ligas metálicas. Os intervalos de especificação de composição química destas ligas metálicas encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Ligas utilizadas nas diversas tarefas de otimização da técnica XRF e as suas composições (‡ - [78]; †- [79]);. Limite mínimo de especificação com (-) significa que apenas está definido o limite máximo de especificação. Assim, o limite mínimo será, por definição, zero

| DESIGNAÇÃO DA LIGA |      | Ligas de Ferro |               |               |           |            |               |               |               | Ligas de Cobre |                      | Ligas de Alumínio |        |
|--------------------|------|----------------|---------------|---------------|-----------|------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------------|-------------------|--------|
|                    |      | M50            | M50 NIL       | 17-4 PH       | 40 CDV 12 | E-Z20 WC10 | Z12 CND V12   | AISI 321      | AISI 52100    | C11000         | C17200               | Al2024-T3         | A82219 |
| Mg                 | Min. |                |               |               |           |            |               |               |               |                |                      | 1,20%             | -      |
|                    | Máx. |                |               |               |           |            |               |               |               |                |                      | 1,80%             | 0,10%  |
| Al                 | Min. |                |               |               |           |            |               |               | -             |                |                      | 90,70%            | 97,55% |
|                    | Máx. |                |               |               |           |            |               |               | 0,05%         |                |                      | 94,70%            | 99,20% |
| Si                 | Min. | -              | 0,10%         | -             | -         | -          | -             | 0,25%         | 0,15%         |                |                      | -                 | -      |
|                    | Máx. | 0,25%          | 0,25%         | 1,00%         | 0,40%     | 0,35%      | 0,35%         | 1,00%         | 0,35%         |                |                      | 0,50%             | 0,70%  |
| Ti                 | Min. |                |               |               |           |            |               | -             |               |                |                      | -                 |        |
|                    | Máx. |                |               |               |           |            |               | 0,70%         |               |                |                      | 0,15%             |        |
| V                  | Min. | 0,90%          | 1,13%         |               | 0,15%     | 0,35%      | 0,25%         |               |               |                |                      |                   |        |
|                    | Máx. | 1,10%          | 1,33%         |               | 0,25%     | 0,50%      | 0,40%         |               |               |                |                      |                   |        |
| Cr                 | Min. | 3,75%          | 4,00%         | 15,00%        | 3,00%     | 2,75%      | 11,00%        | 17,00%        | 1,35%         |                |                      | -                 |        |
|                    | Máx. | 4,25%          | 4,25%         | 17,50%        | 3,50%     | 3,25%      | 12,50%        | 19,00%        | 1,60%         |                |                      | 0,10%             |        |
| Mn                 | Min. | -              | 0,15%         | -             | 0,40%     | 0,20%      | 0,50%         | -             | 0,25%         |                |                      | 0,30%             | -      |
|                    | Máx. | 0,35%          | 0,35%         | 1,00%         | 0,70%     | 0,40%      | 0,90%         | 2,00%         | 0,45%         |                |                      | 0,90%             | 0,10%  |
| Fe                 | Min. | 87,92%         | 85,05%        | 69,41%        | 93,56%    | 84,10%     | 80,10%        | 63,55%        | 95,81%        |                | Co + Ni + Fe ≤ 0,60% | -                 | -      |
|                    | Máx. | 90,58%         | 87,31%        | 79,00%        | 95,30%    | 86,70%     | 84,66%        | 73,75%        | 97,32%        |                |                      | 0,50%             | 0,70%  |
| Co                 | Min. | -              | -             |               |           |            |               |               |               |                | Co + Ni ≥ 0,20%      |                   |        |
|                    | Máx. | 0,25%          | 0,25%         |               |           |            |               |               |               |                |                      |                   |        |
| Ni                 | Min. | -              | 3,20%         | 3,00%         |           | 0,50%      | 2,00%         | 9,00%         | -             |                |                      |                   |        |
|                    | Máx. | 0,15%          | 3,60%         | 5,00%         |           | 0,90%      | 3,00%         | 12,00%        | 0,25%         |                |                      |                   |        |
| Cu                 | Min. | -              | -             | 3,00%         |           |            | -             | -             | -             | 99,90%         | 97,00%               | 3,80%             | -      |
|                    | Máx. | 0,10%          | 0,10%         | 5,00%         |           |            | 0,50%         | 0,75%         | 0,30%         | 100%           | 99,80%               | 4,90%             | 0,10%  |
| Zn                 | Min. |                |               |               |           |            |               |               |               |                |                      | -                 | 0,80%  |
|                    | Máx. |                |               |               |           |            |               |               |               |                |                      | 0,25%             | 1,30%  |
| Nb                 | Min. |                |               | -             |           |            |               |               |               |                |                      |                   |        |
|                    | Máx. |                |               | 0,45%         |           |            |               |               |               |                |                      |                   |        |
| Mo                 | Min. | 4,00%          | 4,00%         | -             | 0,80%     |            | 1,50%         | -             | -             |                |                      |                   |        |
|                    | Máx. | 4,50%          | 4,50%         | 0,50%         | 1,10%     |            | 2,00%         | 0,75%         | 0,10%         |                |                      |                   |        |
| Sn                 | Min. |                |               |               |           |            |               |               |               |                |                      |                   |        |
|                    | Máx. |                |               |               |           |            |               |               |               |                |                      |                   |        |
| W                  | Min. | -              | -             |               |           | 9,50%      |               |               |               |                |                      |                   |        |
|                    | Máx. | 0,25%          | 0,15%         |               |           | 10,50%     |               |               |               |                |                      |                   |        |
| Outros             |      | Máx.           |               |               |           |            |               |               |               |                |                      | 0,15%             |        |
| REFERÊNCIA         |      | AMS 6490H [‡]  | AMS 6278E [‡] | AMS 5643V [‡] | [†]       | [†]        | AMS 5719D [‡] | AMS 5576K [‡] | AMS 6440S [‡] | [†]            | [†]                  | [†]               | [†]    |



Pretende-se, com as partículas produzidas (Figura 4.2), mimetizar as reais, quer em tamanho (centenas de microns a poucos milímetros), quer em morfologia: partículas rugosas e de formas aleatórias. Por motivo de disponibilidade de stock, as ligas de alumínio e de cobre utilizadas não correspondem a ligas metálicas de componentes dos motores.

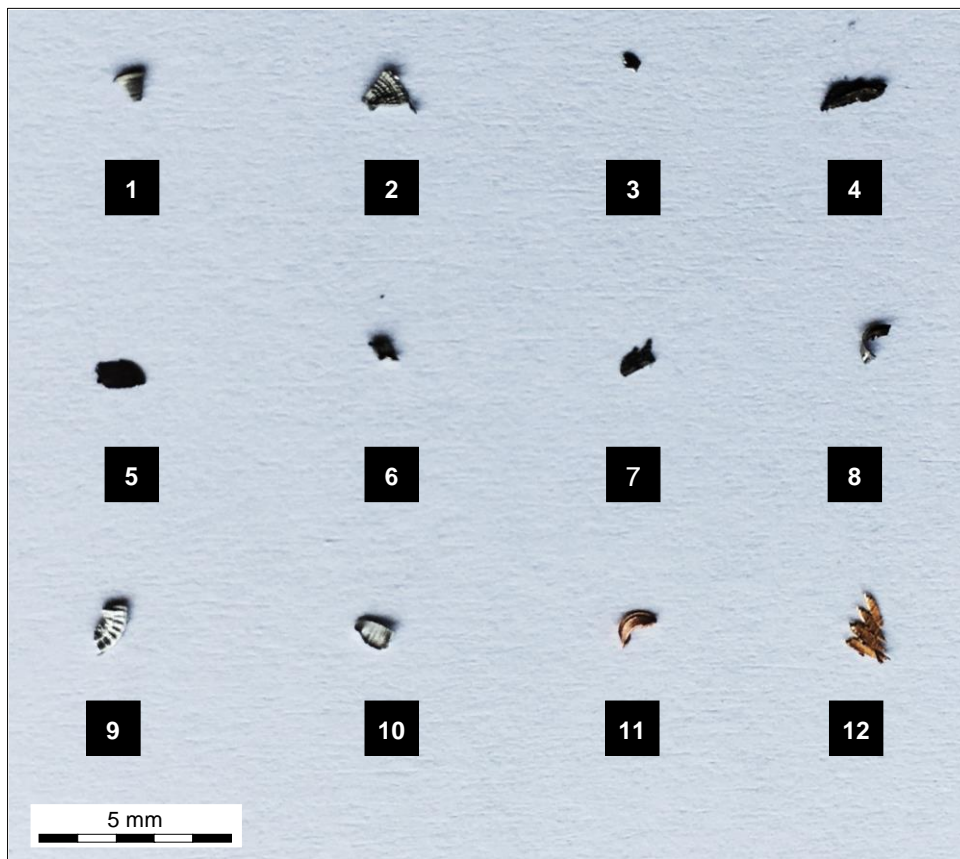


Figura 4.2: Fotografias das partículas utilizadas nas diversas tarefas de otimização da técnica XRF: 1- Z12CNDV12; 2- 40CDV12; 3- AISI 321; 4- AISI 52100; 5- M50; 6- M50 NIL; 7- 17-4PH; 8- Z20WC10; 9- A82219; 10- Al2024-T3; 11- C11000; 12- C17200.

As amostras, antes de serem introduzidas no espectrómetro são limpas com éter de petróleo (benzina) com o intuito de desengordurar. As partículas são colocadas numa caixa de Petri, onde é adicionado o solvente apolar. De seguida, com o auxílio de um íman, agita-se, cuidadosamente, a partícula no solvente. Dadas as pequenas dimensões das partículas, este passo de agitação é cuidadosamente efetuado para que partícula não abandone a caixa de Petri e se perca. A limpeza termina quando a partícula exibe brilho metálico.

A correta colocação das amostras no espectrómetro implica que estas estejam com a sua maior área projetada alinhada com o centro do colimador. Visto que, as partículas têm dimensões reduzidas, recorre-se a porta-amostras plásticos para esta tarefa. Existem dois modelos de porta-amostras disponíveis no laboratório Físico-Químico (Figura 4.3). Primeiramente, utilizaram-se apenas os porta-amostras ilustrados na Figura 4.3A. Estes suportes requerem o alinhamento da amostra com a mira/centro do porta-amostras e fixação da partícula com um pedaço de fita adesiva J-Lar® (Figura 4.4). Posteriormente, e observando-se os resultados obtidos na secção 5.2, realizaram-se análises com outro modelo de porta-amostras (Figura 4.3B). Neste porta-amostras a fixação das partículas é feita com cola de cianoacrilato. Com as amostras colocadas, introduzem-se os porta-amostras no carrossel de amostras (Figura 4.5) para se proceder à análise.



Figura 4.3: Porta-Amostras utilizados nos trabalhos.



Figura 4.4: Fita J-Lar®.



Figura 4.5: Pormenor da câmara de análise e carrossel de amostras.



### 4.3. Métodos de Quantificação: Perfis de Análise e Parâmetros

Como referido na secção 3.8 Métodos de Quantificação, e primeiramente experimentado neste trabalho, não é possível o conhecimento da composição química das partículas metálicas remetidas ao laboratório, através de métodos quantitativos (método dos coeficientes de influência empíricos). A razão para isto reside na inexistência de padrões, em número suficiente, similares em composição e morfologia às amostras a analisar. Assim, não sendo possível a aplicação deste método de quantificação que, exige a elaboração de retas de calibração, opta-se pela construção de métodos semi-quantitativos tendo por base os parâmetros fundamentais.

O método atualmente implementado, constante do manual de procedimentos da análise de partículas através de XRF, designa-se por “Oxford: Metals Majors + Traces” e é um dos métodos semi-quantitativos (parâmetros fundamentais) que vêm de origem com o *software* XpertEase. Este método considera analitos (Tabela 4.2 e 4.3) que não se encontram na composição das ligas metálicas, o que provoca uma dispersão das quantificações, quando ocorrem interferências mesmo que mínimas, em energias correspondentes às linhas características desses elementos estranhos às ligas metálicas.

Tabela 4.2: Elementos químicos considerados no método Oxford Metals Majors + Traces

| Elemento | Linha Característica | Energia (keV) | Tipo    | Perfil de Varrimento       |
|----------|----------------------|---------------|---------|----------------------------|
| Magnésio | K                    | 1,254         | Analito | <i>Very Light Elements</i> |
| Alumínio | K                    | 1,487         | Analito | <i>Very Light Elements</i> |
| Silício  | K                    | 1,740         | Analito | <i>Very Light Elements</i> |
| Fósforo  | K                    | 2,014         | Analito | <i>Very Light Elements</i> |
| Enxofre  | K                    | 2,308         | Analito | <i>Very Light Elements</i> |
|          |                      |               | Overlap | <i>Solids (S-V)</i>        |
| Titânio  | K $\alpha$           | 4,511         | Analito | <i>Solids (S-V)</i>        |
|          |                      |               | Overlap | <i>Steels</i>              |
| Vanádio  | K $\alpha$           | 4,952         | Analito | <i>Steels</i>              |
|          |                      |               | Overlap | <i>Solids (S-V)</i>        |
| Crómio   | K $\alpha$           | 5,415         | Analito | <i>Steels</i>              |
|          |                      |               | Overlap | <i>Solids (S-V)</i>        |
|          |                      |               |         | <i>Medium Elements</i>     |
| Manganês | K $\alpha$           | 5,899         | Analito | <i>Steels</i>              |
|          |                      |               | Overlap | <i>Medium Elements</i>     |
|          | K $\beta$            | 6,490         | Overlap | <i>Steels</i>              |
|          |                      |               |         | <i>Medium Elements</i>     |
| Ferro    | K $\alpha$           | 6,404         | Analito | <i>Steels</i>              |
|          |                      |               | Overlap | <i>Medium Elements</i>     |
|          | K $\beta$            | 7,058         | Overlap | <i>Steels</i>              |
|          |                      |               | Overlap | <i>Medium Elements</i>     |
| Cobalto  | K $\alpha$           | 6,930         | Analito | <i>Medium Elements</i>     |
|          |                      |               | Overlap | <i>Steels</i>              |
| Níquel   | K $\alpha$           | 7,478         | Analito | <i>Medium Elements</i>     |
|          |                      |               | Overlap | <i>Steels</i>              |
|          | K $\beta$            | 8,265         | Overlap | <i>Steels</i>              |
|          |                      |               |         | <i>Medium Elements</i>     |
| Cobre    | K $\alpha$           | 8,048         | Analito | <i>Medium Elements</i>     |
|          |                      |               | Overlap | <i>Steels</i>              |
|          | K $\beta$            | 8,905         | Overlap | <i>Steels</i>              |
|          |                      |               |         | <i>Medium Elements</i>     |
| Zinco    | K $\alpha$           | 8,639         | Analito | <i>Medium Elements</i>     |
|          |                      |               | Overlap | <i>Steels</i>              |
|          | K $\beta$            | 9,572         | Overlap | <i>Steels</i>              |
|          |                      |               |         | <i>Medium Elements</i>     |
|          | L $\alpha$           | 1,012         | Overlap | <i>Very Light Elements</i> |

Tabela 4.3: Elementos químicos considerados no método Oxford Metals Majors + Traces (continuação)

| Elemento   | Linha Característica | Energia (keV) | Tipo    | Perfil de Varrimento                |
|------------|----------------------|---------------|---------|-------------------------------------|
| Gálio      | K $\alpha$           | 9,252         | Analito | Medium Elements                     |
| Arsénio    | K $\alpha$           | 10,544        | Analito | Medium Elements                     |
| Selénio    | K $\alpha$           | 11,222        | Analito | Medium Elements                     |
| Kripton    | K $\alpha$           | 12,650        | Overlap | Medium Elements                     |
| Zircónio   | K $\alpha$           | 15,770        | Analito | Medium Elements                     |
|            | K $\beta$            | 17,662        | Overlap | Medium Elements                     |
| Nióbio     | K $\alpha$           | 16,615        | Analito | Medium Elements                     |
|            | K $\beta$            | 18,623        | Overlap | Medium Elements                     |
|            | L $\alpha$           | 2,166         | Overlap | Very Light Elements<br>Solids (S-V) |
| Molibdénio | K $\alpha$           | 17,479        | Analito | Medium Elements                     |
|            | K $\beta$            | 19,608        | Overlap | Medium Elements                     |
|            | L $\alpha$           | 2,295         | Overlap | Very Light Elements                 |
|            |                      |               |         | Solids (S-V)                        |
| Prata      | L $\alpha$           | 2,985         | Overlap | Very Light Elements                 |
| Cádmio     | K $\alpha$           | 23,173        | Analito | Very Heavy Elements                 |
|            | K $\beta$            | 26,095        | Overlap | Very Heavy Elements                 |
| Índio      | K $\alpha$           | 24,209        | Analito | Very Heavy Elements                 |
|            | K $\beta$            | 27,275        | Overlap | Very Heavy Elements                 |
| Estanho    | K $\alpha$           | 25,272        | Analito | Very Heavy Elements                 |
|            | L $\alpha$           | 3,442         | Overlap | Solids (S-V)                        |
| Antimónio  | K $\alpha$           | 26,359        | Analito | Very Heavy Elements                 |
|            | K $\beta$            | 29,725        | Overlap | Very Heavy Elements                 |
|            | L $\alpha$           | 3,604         | Overlap | Solids (S-V)                        |
| Telúrio    | K $\alpha$           | 27,472        | Analito | Very Heavy Elements                 |
|            | K $\beta$            | 30,995        | Overlap | Very Heavy Elements                 |
| Tântalo    | L $\alpha$           | 8,147         | Analito | Steels                              |
|            | L $\beta$            | 9,345         | Overlap | Steels                              |
| Tungsténio | L $\beta$            | 9,673         | Analito | Medium Elements                     |
|            |                      |               | Overlap | Steels                              |
|            | L $\alpha$           | 8,396         | Overlap | Medium Elements                     |
|            |                      |               | Overlap | Steels                              |
|            | L $\gamma$           | 11,284        | Overlap | Medium Elements                     |
|            | M $\alpha$           | 1,774         | Overlap | Very Light Elements                 |
| Chumbo     | L $\alpha$           | 10,555        | Analito | Medium Elements                     |
|            | L $\beta$            | 12,618        | Overlap | Medium Elements                     |
|            | M $\alpha$           | 2,340         | Overlap | Very Light Elements                 |
| Bismuto    | L $\alpha$           | 10,836        | Analito | Medium Elements                     |
|            | L $\beta$            | 13,031        | Overlap | Medium Elements                     |
|            | M $\alpha$           | 2,426         | Overlap | Very Light Elements                 |
|            |                      |               |         | Solids (S-V)                        |

O método “Oxford: Metals Majors + Traces”, não contempla a prata como analito o que, conduz à não identificação de partículas deste elemento, com a agravante de, por efeito de normalização para 100%, atribuir quantificações a outros elementos (por exemplo, o ferro), o que pode conduzir a identificações errôneas da liga. Posto isto, um dos desideratos deste trabalho é a produção de vários métodos com melhor desempenho na identificação das ligas das partículas, com um grupo de analitos menor e restrito aos elementos químicos que tipicamente ocorrem nas ligas metálicas e com perfis de varrimento adequados e, preferencialmente e se possível, menores tempos de análise. Adiante, explica-se, a escolha dos analitos, definição dos *overlaps*, seleção dos perfis e tempos de varrimento, implicados na construção dos novos métodos de análise.

#### Definição de Analitos

Neste trabalho de otimização da identificação de ligas metálicas em partículas de motor, criaram-se duas famílias de métodos: Métodos TOP e Métodos TOP\*. Estes dois conjuntos de métodos semi-quantitativos diferem apenas na seleção de perfis de varrimento, como será adiante detalhado. Os perfis de varrimento são um conjunto de condições ótimas de tensão, intensidade de corrente e seleção do filtro da radiação primária, para a análise, sequencial, das faixas de analitos a quantificar, principiando pela medição das linhas características de menor energia muito associadas aos elementos leves (e.g. Mg, Al, Si) e, terminando com medição das linhas características de mais alta energia associadas aos elementos muito pesados (e.g. Ag, Sn). De acordo com isto, expõe-se na Tabela 4.4, por família de métodos, a gama de energias das transições características cobertas por cada perfil de varrimento, bem como as respetivas condições de análise.

Tabela 4.4: Perfis de varrimento utilizados nos novos métodos

| Perfil de Varrimento       | Métodos | Gama de Energias (keV) | Corrente (μA) | Tensão (kV) | Resolução (eV) | Filtro de Radiação Primária | Meio de Medição |
|----------------------------|---------|------------------------|---------------|-------------|----------------|-----------------------------|-----------------|
| <i>Geological Majors</i>   | TOP     | ≤ 3,442                | †             | 10          | 160            | Sem Filtro                  | Vácuo           |
| <i>Very Light Elements</i> | TOP*    | ≤ 3,442                | †             | 5           | 160            | Sem Filtro                  | Vácuo           |
| <i>Transition Metals</i>   | TOP     | 4,511 – 9,572          | †             | 25          | 160            | <i>Thick Al</i>             | Vácuo           |
| <i>Medium Elements</i>     | TOP*    | 4,511 – 19,608         | †             | 35          | 175            | <i>Thin Ag</i>              | Vácuo           |
|                            | TOP     | 8,396 – 19,608         |               |             |                |                             |                 |
| <i>Very Heavy Elements</i> | TOP*    | 16,615 – 28,491        | †             | 50          | 175            | <i>Thick Cu</i>             | Vácuo           |
|                            | TOP     | 22,163 – 28,491        |               |             |                |                             |                 |

† O valor de corrente elétrica não é fixo: é iterado por forma a se obter um tempo morto máximo de 45%.

Os filtros têm como função aumentar o rácio pico - ruído de fundo através da redução do ruído espectral. No entanto, estes são diferentes conforme a gama de energias que se pretende analisar/excitar já que estes filtros também provocam uma diminuição da intensidade da radiação excitante, o que se reflete numa diminuição da intensidade de fluorescência. Assim, o próprio *software* XpertEase atribui a cada perfil o filtro que revela ter um maior compromisso entre a redução do ruído de fundo e intensidade da radiação primária. Adicionalmente, e em particular para energias superiores a 20 keV (*Very Heavy Elements*), o filtro suprime a radiação característica proveniente do tubo de raios-X que poderia sobrepor-se (*overlap*) com linhas de analitos nessa gama energética, interferindo na quantificação destes [33].

A sigla TOP significa Tempo (de varrimento), (consideração de) *Overlaps* e (atribuição de) Padrão. Cada família de métodos é constituída por 8 métodos. Estes 8 métodos são combinações destes 3 fatores definidos em dois níveis: alto e baixo (Tabelas 4.5 e 4.6).

Tabela 4.5: Níveis dos factores variados nas famílias de métodos TOP e TOP\*

| Factor                       | Nível Alto (+)   | Nível Baixo (-) |
|------------------------------|--|-----------------|
| Tempo de Varrimento          | 240 /120 segundos<br>(conforme o perfil de varrimento) | 60 segundos     |
| Definição de <i>Overlaps</i> | Sim  | Não             |
| Associação de Padrão         | Sim  | Não             |

Tabela 4.6: Métodos TOP e TOP\* produzidos e detalhe dos níveis dos fatores

| Métodos    |             | Tempo de Varrimento | Definição de Overlaps | Associação de Padrão |
|------------|-------------|---------------------|-----------------------|----------------------|
| TOP(- - -) | TOP*(- - -) | -                   | -                     | -                    |
| TOP(+ - -) | TOP*(+ - -) | +                   | -                     | -                    |
| TOP(- + -) | TOP*(- + -) | -                   | +                     | -                    |
| TOP(++ -)  | TOP*(++ -)  | +                   | +                     | -                    |
| TOP(- - +) | TOP*(- - +) | -                   | -                     | +                    |
| TOP(+ - +) | TOP*(+ - +) | +                   | -                     | +                    |
| TOP(- + +) | TOP*(- + +) | -                   | +                     | +                    |
| TOP(++ +)  | TOP*(++ +)  | +                   | +                     | +                    |

Os analitos considerados em ambas as famílias de métodos são os mesmos. Na definição destes, observaram-se apenas os elementos químicos que constituem as ligas: magnésio, alumínio, silício, titânio, vanádio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, nióbio, molibdênio, prata, estanho, tungstênio. Não se consideraram analitos os elementos enxofre e fósforo, embora presentes em algumas ligas de motor e na gama de quantificação do espectrómetro pois, surgem em quantidades residuais e são ignorados nos manuais de motor, nomeadamente da fabricante CFM [80].

Para efeitos de quantificação de cada analito, definem-se as linhas de transição que irão ser observadas. Estas são iguais para as duas famílias de método (TOP e TOP\*) e estão registadas na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Linhas características dos analitos a observar na quantificação e suas energias

| Analito    | Linha Característica | Energia (keV) |
|------------|----------------------|---------------|
| Magnésio   | K                    | 1,254         |
| Alumínio   | K                    | 1,487         |
| Silício    | K                    | 1,740         |
| Titânio    | K $\alpha$           | 4,511         |
| Vanádio    | K $\alpha$           | 4,952         |
| Cromo      | K $\alpha$           | 5,415         |
| Manganês   | K $\alpha$           | 5,899         |
| Ferro      | K $\alpha$           | 6,404         |
| Cobalto    | K $\alpha$           | 6,930         |
| Níquel     | K $\alpha$           | 7,478         |
| Cobre      | K $\alpha$           | 8,048         |
| Zinco      | K $\alpha$           | 8,639         |
| Nióbio     | K $\alpha$           | 16,615        |
| Molibdênio | K $\alpha$           | 17,479        |
| Prata      | K $\alpha$           | 22,163        |
| Estanho    | K $\alpha$           | 25,271        |
| Tungstênio | L $\beta$            | 9,673         |

Tempo de Medição/Varrimento

Considerou-se tempos de medição curtos e longos (Tabela 4.8). Os tempos reais são os que constam da Tabela 4.8 acrescidos do tempo morto (45%, no máximo) e do tempo gasto nas iterações da corrente elétrica para se cumprir o objetivo do tempo morto.

Tabela 4.8: Tempos de medição dos métodos TOP e TOP\*

| Perfil de Varrimento       | Métodos | Tempos Curtos (s) | Tempos Longos (s) |
|----------------------------|---------|-------------------|-------------------|
| <i>Geological Majors</i>   | TOP     | 60                | 240               |
| <i>Very Light Elements</i> | TOP*    | 60                | 240               |
| <i>Transition Metals</i>   | TOP     | 60                | 240               |
| <i>Medium Elements</i>     | TOP*    | 60                | 240               |
|                            | TOP     |                   |                   |
| <i>Very Heavy Elements</i> | TOP*    | 60                | 120               |
|                            | TOP     |                   |                   |

Definição de Overlaps

Considera-se que existe *overlap* quando a diferença de energia entre picos característicos é inferior à resolução do espectrômetro. Assim pode-se verificar o *overlap* de linhas K entre elementos vizinhos (por exemplo, Cr K $\alpha$ /V K $\beta$ ), entre linhas K de elementos leves e as linhas L de um elemento mais pesado, ou ainda, entre linhas L de elementos pesados [81]. Observando-se isto e os *overlaps* definidos no método “Oxford: Metals Majors + Traces”, que estão conforme o descrito no manual de operador [82], consideram-se as linhas características para efeitos de *overlap* dispostas na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Linhas características consideradas para efeitos de overlap

| Elemento   | Linha Característica | Energia (keV) |
|------------|----------------------|---------------|
| Fósforo    | K                    | 2,014         |
| Enxofre    | K                    | 2,308         |
| Crômio     | K $\beta$            | 5,947         |
| Manganês   | K $\beta$            | 6,490         |
| Ferro      | K $\beta$            | 7,058         |
| Cobalto    | K $\beta$            | 7,649         |
| Níquel     | K $\beta$            | 8,265         |
| Cobre      | K $\beta$            | 8,905         |
| Zinco      | L $\alpha$           | 1,012         |
|            | K $\beta$            | 9,572         |
| Nióbio     | L $\alpha$           | 2,166         |
|            | K $\beta$            | 18,623        |
| Molibdênio | L $\alpha$           | 2,295         |
|            | K $\beta$            | 19,608        |
| Prata      | L $\alpha$           | 2,985         |
|            | K $\beta$            | 24,943        |
| Estanho    | L $\alpha$           | 3,442         |
|            | K $\beta$            | 28,491        |
| Tungstênio | M                    | 1,776         |
|            | L $\alpha$           | 8,396         |

Sendo a definição de *overlaps* um dos fatores de variação, existirão métodos que observarão a Tabela 4.9 na sua programação, enquanto outros não considerarão a existência de *overlaps*.

### Associação de Padrão

A associação de um padrão permite que o programa apreenda melhor os efeitos de matriz envolvidos num determinado tipo de amostra. Este padrão é primeiramente analisado pelo método ao qual se pretende associar. Posteriormente, selecionam-se os analitos que se pretendem “corrigir” com o padrão e especifica-se a concentração desses analitos nesse mesmo padrão. Existem restrições neste passo procedimental: apenas se pode associar um padrão por método e, não é permitida a correção de todos os analitos indicados no método pois, o padrão, à partida, não terá presentes todos esses analitos na sua composição. Assim, e havendo a dependência do tipo de liga e a disponibilidade de padrões que mimetizem esses efeitos de matriz, apenas na análise de aços, se considerou a associação de um padrão da liga M50.

Estruturados os métodos, sumarizam-se nas Tabelas 4.10 e 4.11, as condições de varrimento para cada novo método produzido e o grupo de ligas com que irão ser testados.

Para seleção do melhor método para a análise de cada tipo de liga, observam-se os resultados/quantificações fornecidas pelo *software*, após a análise de cada partícula, sob dois critérios distintos:

- Percentagem de quantificações dentro de especificação – Totalidade dos analitos: Este critério corresponderá à soma de todos os analitos quantificados dentro da especificação de cada liga ( $\pm 500$  ppm), de todas as ligas de um determinado grupo (aços, alumínio e cobs) e para apenas um método, dividida pela soma de todos os analitos considerados no método, para todas as ligas de um determinado grupo.
- Percentagem de quantificações dentro de especificação – Analitos marcadores: Este critério é matematicamente igual ao que já se introduziu, mas considera apenas o universo dos analitos marcadores. Entenda-se por analitos marcadores, aqueles que, na composição de cada liga possuem limite inferior de especificação diferente de zero.

Constituirá o melhor método para a análise de um grupo de ligas específico, aquele que obtiver uma pontuação ponderada mais elevada. Para o cálculo desta pontuação (Equação (4.1)), considera-se a contribuição de 70% das quantificações dentro de especificação da totalidade dos elementos e 30% para as quantificações dentro de especificação dos analitos marcadores.

$$PT = 0,7 \times QDE_{TA} + 0,3 \times QDE_{AM} \quad (4.1)$$

Onde,

PT = Pontuação total (%)

$QDE_{TA}$  = Quantificações dentro de especificação – Totalidade dos Analitos (%)

$QDE_{AM}$  = Quantificações dentro de especificação – Analitos Marcadores (%)

Estas ponderações foram discutidas em reunião de laboratório. A maior valorização da quantificação dentro de especificação da totalidade dos elementos segue o raciocínio de quanto maior o número de analitos dentro de especificação, maior a probabilidade dos analitos marcadores se encontrarem dentro ou pouco distantes dos limites de especificação, permitindo a identificação conclusiva ou similar da liga em questão. Para relevar os analitos marcadores já que são os primariamente observados pelos analistas na identificação das ligas, atribui-se uma valoração de 30% para as quantificações dentro de especificação apenas destes analitos.

Tabela 4.10: Resumo das condições de análise dos métodos TOP\*

| Perfis de Varrimento  | Tempo           | Overlap | Padrão  | Código de Método | Ligas de Teste                |
|---|-----------------|---------|---------|------------------|-------------------------------|
| 1. <i>Very Light Elements</i><br>2. <i>Medium Elements</i><br>3. <i>Very Heavy Elements</i> | 60/60/60 (-)    | Não (-) | Não (-) | TOP*(- - -)      | Aços;<br>Alumínios;<br>Cobres |
|   | 240/240/120 (+) | Não (-) | Não (-) | TOP*(+ - -)      |                               |
|   | 60/60/60 (-)    | Sim (+) | Não (-) | TOP*(- + -)      |                               |
|   | 240/240/120 (+) | Sim (+) | Não (-) | TOP*(+ + -)      |                               |
|   | 60/60/60 (-)    | Não (-) | Sim (+) | TOP*(- - +)      | Aços                          |
|   | 240/240/120 (+) | Não (-) | Sim (+) | TOP*(+ - +)      |                               |
|   | 60/60/60 (-)    | Sim (+) | Sim (+) | TOP*(- + +)      |                               |
|   | 240/240/120 (+) | Sim (+) | Sim (+) | TOP*(+ + +)      |                               |

Tabela 4.11: Resumo das condições de análise dos métodos TOP

| Perfis de Varrimento   | Tempo               | Overlap | Padrão  | Código de Método | Ligas de Teste                |
|--|---------------------|---------|---------|------------------|-------------------------------|
| 1. <i>Geological Majors</i><br>2. <i>Medium Elements</i><br>3. <i>Transition Metals</i><br>4. <i>Very Heavy Elements</i> | 60/60/60/60 (-)     | Não (-) | Não (-) | TOP(- - -)       | Aços;<br>Alumínios;<br>Cobres |
|  | 240/240/240/120 (+) | Não (-) | Não (-) | TOP(+ - -)       |                               |
|  | 60/60/60/60 (-)     | Sim (+) | Não (-) | TOP(- + -)       |                               |
|  | 240/240/240/120 (+) | Sim (+) | Não (-) | TOP(+ + -)       |                               |
|  | 60/60/60/60 (-)     | Não (-) | Sim (+) | TOP(- - +)       | Aços                          |
|  | 240/240/240/120 (+) | Não (-) | Sim (+) | TOP(+ - +)       |                               |
|  | 60/60/60/60 (-)     | Sim (+) | Sim (+) | TOP(- + +)       |                               |
|  | 240/240/240/120 (+) | Sim (+) | Sim (+) | TOP(+ + +)       |                               |

#### 4.4. Reformulação das Tabelas de Especificação de Ligas

A tabela utilizada na interpretação das quantificações fornecidas pelo *software* é a que consta no manual do fabricante de motores (CFM) [80]. Esta tabela apenas tem valores para alguns elementos e sem amplitude de variação. A consulta das normas AMS (*Aerospace Material Specifications*) [78] e de bases de dados de especificação [79] para cada liga metálica presente nos motores permitiu o estabelecimento de intervalos de variação de composição mássica. Nos aços, o limite inferior de especificação para o ferro foi calculado pela subtração a 100% da soma dos limites superiores dos restantes elementos. O limite superior de especificação, para o mesmo elemento, foi calculado pela subtração a 100% da soma dos limites inferiores dos restantes elementos. Este cálculo torna mais expedita a leitura da tabela de especificação por parte do analista pois, as normas de aços, apenas referem o ferro como elemento de balanço. O mesmo cálculo foi feito para as ligas de alumínio e de cobre, onde os elementos de balanço são aqueles que as designam. O estabelecimento de limites de especificação permitiu a definição do conceito de “analito marcador” no âmbito desta tese.

#### 4.5. Análise de Partículas Reais por SEM-EDS

Na validação dos novos procedimentos, utilizaram-se 4 partículas reais das quais se desconhecia a liga metálica. Com o objetivo de se apurar a composição química das partículas em causa, as mesmas foram enviadas para um laboratório externo para análise por SEM-EDS. Com base nesses resultados de composição química, procedeu-se à identificação da liga.

Segundo informação transmitida pelo laboratório externo, o equipamento de SEM-EDS utilizado nestas análises foi o modelo Pro-X da *Phenom World* e encontra-se equipado com:

- Filamento de CeB<sub>6</sub> de longa duração, estabilidade térmica e elevado brilho.
- Detetor BSED (*Backscattered Electron Detector* - Eletrões Retrodifundidos) que proporciona elevado contraste de imagem: zonas da amostra mais claras estão associadas a elementos de elevado número atómico e vice-versa; também permite a análise de amostras não condutoras sem recobrimento.
- Tensões aplicáveis de 5, 10, 15 kV.
- Ampliação máxima de 130000x.
- Resolução até 17 nm.

As amostras foram analisadas sem nenhum tratamento prévio e, com um porta-amostras standard. Cada limalha foi fixada com fita de grafite de dupla face num pino de alumínio de 25 mm de diâmetro. Para cada partícula foi realizada uma análise elementar pontual.

#### 4.6. Limites de Detecção Instrumental

O parâmetro ILD (*Instrumental Limit of Detection*) é utilizado para comparar o desempenho de diferentes aparelhos, usados numa mesma técnica analítica. Particularizando para a técnica de XRF, este parâmetro é utilizado para estimar a menor intensidade (expressa em unidades de concentração) detetada pelo equipamento, para um determinado analito (Equação (4.2)). Este valor é inferior à concentração mínima do analito em causa que pode ser determinada pelo equipamento [83].

$$LDI = \frac{4,65 \times \sqrt{2} \times C_i}{I_p - I_b} \cdot \sqrt{\frac{I_b}{t}} \quad (4.2)$$

Onde,

LDI = Limite de Detecção Instrumental (% m/m)

C<sub>i</sub> = concentração do analito i na liga (% m/m)

I<sub>p</sub> = intensidade do pico (cps)

I<sub>b</sub> = intensidade do *background* (ruído de fundo) (cps)

t = tempo de medição (s)

Para o cálculo deste parâmetro instrumental, observaram-se os espectros constantes no Apêndice A. Embora se pressuponha a existência de um único valor limite de deteção por analito e por liga porque a concentração do analito na liga tem um valor específico, como não se sabe o erro associado às quantificações feitas por cada método e, sendo que, o objetivo não é a estimação desse erro mas sim, se as quantificações têm qualidade suficiente para os analistas físico-químicos lhes associarem um tipo de liga, optou-se 1) pela consideração de apenas analitos marcadores, garantindo a presença do elemento na liga e, 2) consideração dos intervalos e especificação das ligas.

#### 4.7. Síntese e Articulação das Metodologias

Para melhor entendimento de como foi estruturado o estudo de otimização em título desta dissertação, produz-se o diagrama (Figura 4.6)<sup>8</sup>, resumindo-se, à direita, os principais pontos da metodologia aplicada.

<sup>8</sup> Por se tratar de uma figura de grandes dimensões, a mesma foi colocada na página seguinte (43).



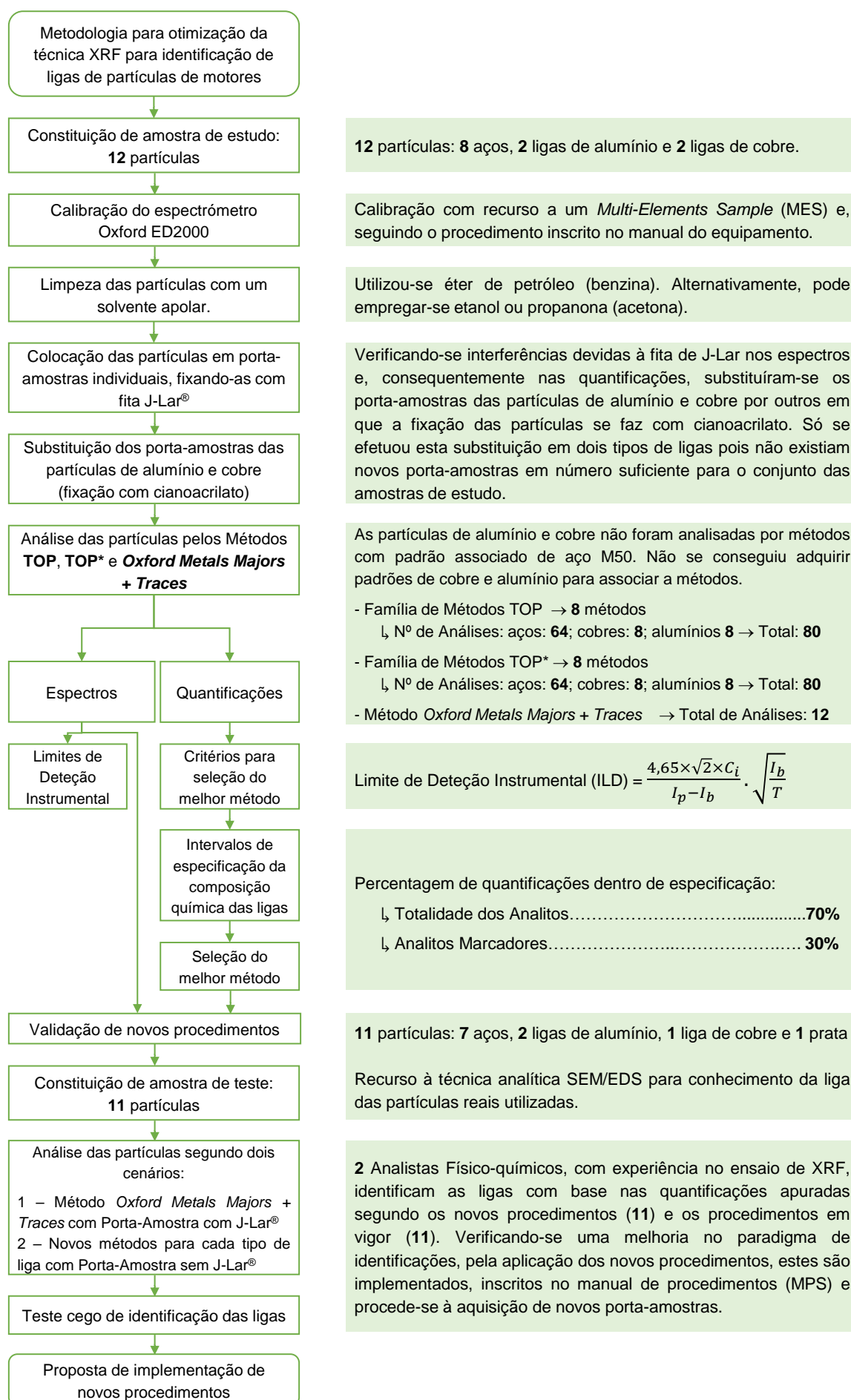


Figura 4.6: Metodologia seguida no estudo de otimização da técnica de XRF para identificação de ligas de partículas de motor.



## 5. DISCUSSÃO DE RESULTADOS

### 5.1. Levantamento de Causas-Raiz da Não Identificação de Ligas em Partículas Metálicas

A primeira abordagem à problemática da incerteza/não identificação das ligas metálicas das partículas enunciada no “Enquadramento e Motivação”, consistiu na procura de potenciais causas-raiz, relacionadas com o procedimento da análise, instrumentação e algoritmos do aparelho que sejam a raiz do problema em estudo. Nesta ótica, produziu-se o diagrama de causa-e-efeito da Figura 5.1.

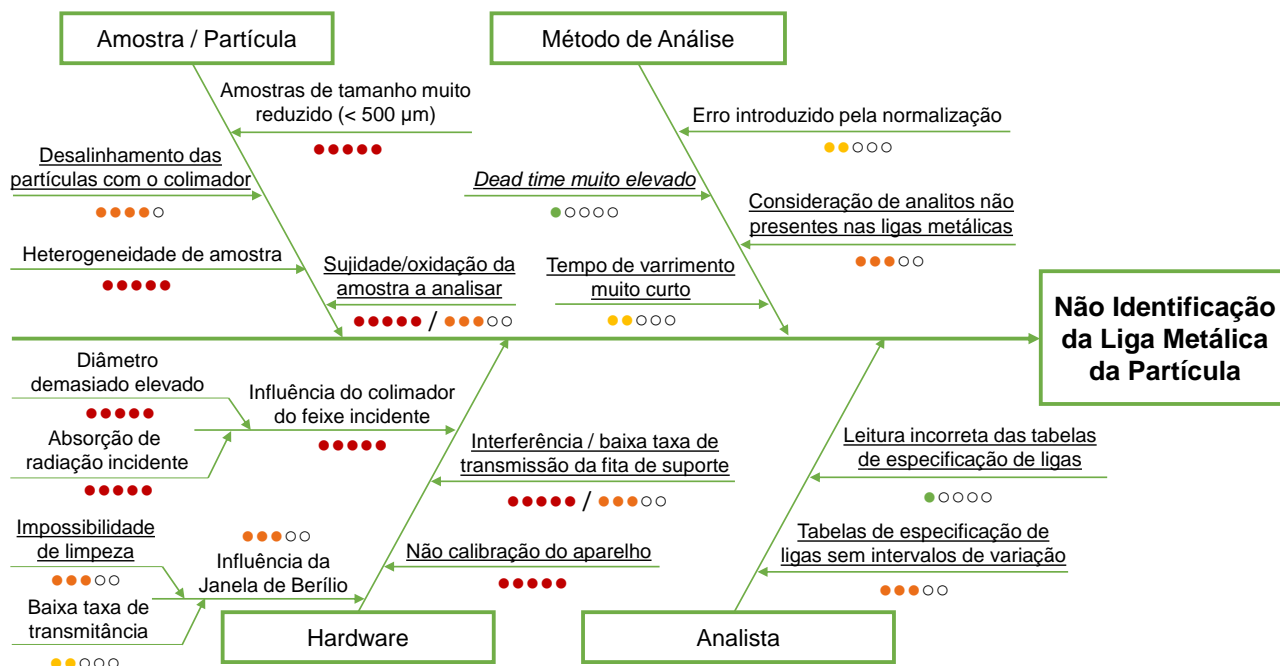


Figura 5.1: Diagrama de causa-e-efeito. Classificação de criticidade: ●●●●● – Criticidade máxima (elevada contribuição para o problema em estudo); ●●●●● – Criticidade mínima (sem contribuição para o problema em estudo). As causas-raiz sublinhadas são aquelas em que é possível intervir com propostas de ações de melhoria, dentro da técnica analítica de XRF.

Pela observação da Figura 5.1, conclui-se que apenas se consegue intervir, na técnica de XRF, em três das 8 causas-raiz mais críticas. As restantes cinco causas de criticidade máxima só se mitigam com a substituição da técnica analítica de XRF para análise da composição química das partículas.

As causas-raiz associadas à sujidade das partículas e à fita de suporte utilizada nos porta-amostras apresentam duas pontuações de contribuição para o problema em estudo. Estas causas afetam, diferentemente, as gamas energéticas da radiação característica emitida pelas amostras, inviabilizando ou não a identificação, conforme o tipo de liga metálica submetida a análise.

Identificadas as potenciais causas, estruturam-se os resultados desta dissertação em função da procura e implementação de soluções, ações de melhoria, para as causas-raiz.

### 5.2. Influência do Porta-Amostras na Identificação das Ligas Metálicas das Partículas

O procedimento para colocação das partículas no espectrómetro consistia na fixação da fita J-Lar® com a amostra sobre o óculo, tentando centrá-la (Figura 5.2).

No entanto, e considerando os tamanhos das amostras e o diâmetro do colimador, um ligeiro desvio do centro pode prejudicar o alinhamento amostra/colimador, com prejuízo da quantificação elementar dada pelo espectrómetro: o feixe incidente poderia não incidir sobre a partícula ou incidir parcialmente resultando em pouca intensidade de fluorescência, contagens muito baixas, picos característicos indistinguíveis do ruído de fundo.

Assim, a utilização de suportes de amostras (Figura 4.3) permite contornar a questão anteriormente mencionada que, configura uma das causas que influencia a identificação das ligas através de XRF. Todavia, o uso de um, ou outro, modelo não é indiferente. Na Tabela 5.1, apresentam-se as composições químicas, obtida segundo o método TOP\*(+ + -), para uma partícula de alumínio 2024-T3<sup>9</sup>, aplicando as duas hipóteses de porta-amostras presentes no laboratório. Constan igualmente na Tabela 5.1, os limites de especificação para essa liga (alumínio 2024-T3).

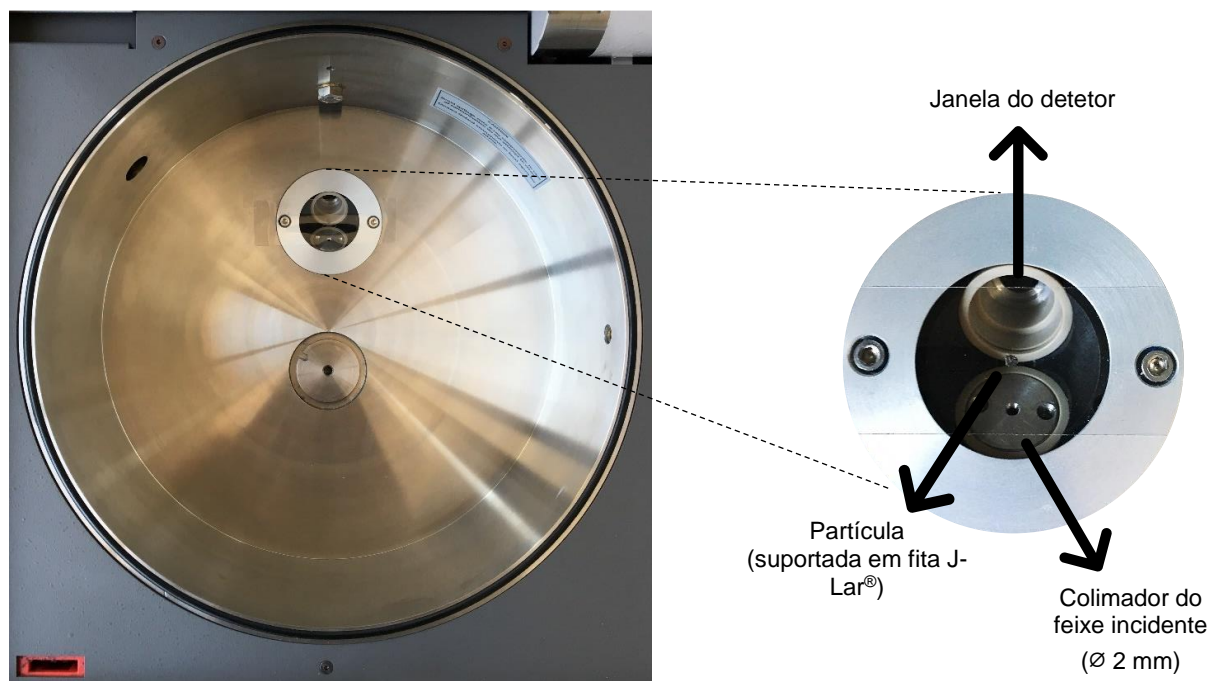


Figura 5.2: Câmara de análise e pormenor do óculo.

Tabela 5.1: Quantificações por tipo de porta-amostras para a partícula de Al 2024-T3 e intervalos de especificação desta liga

| Elementos | Porta-Amostras A<br>(Fixação com<br>fita J-Lar®) | Porta-Amostras B<br>(Fixação com<br>cianoacrilato) | Intervalos de<br>Especificação |
|-----------|--|--|--------------------------------|
| Mg        | 19,94 Wt %                                       | 0,32 Wt %  | 1,20 – 1,80 Wt %               |
| Al        | 19,43 Wt %                                       | 95,68 Wt %   | 90,70 – 94,70 Wt %             |
| Si        | 0,00 Wt %  | 0,00 Wt %  | < 0,50 Wt %                    |
| Ti        | 0,19 Wt %  | 392 ppm  | < 0,15 Wt %                    |
| V         | 0,00 Wt %  | 177 ppm  | -                              |
| Cr        | 0,26 Wt %  | 1 ppm  | < 0,1 Wt %                     |
| Mn        | 4,54 Wt %  | 0,48 Wt %  | 0,30 – 0,90 Wt %               |
| Fe        | 2,17 Wt %  | 0,19 Wt %  | < 0,50 Wt %                    |
| Co        | 563 ppm  | 15 ppm   | -                              |
| Ni        | 338 ppm  | 44 ppm   | -                              |
| Cu        | 40,83 Wt %                                       | 2,87 Wt %  | 3,80 – 4,90 Wt %               |
| Zn        | 3,80 Wt %  | 0,27 Wt %  | < 0,25 Wt %                    |
| Nb        | 410 ppm  | 56 ppm   | -                              |
| Mo        | 0,35 Wt %  | 0 Wt %   | -                              |
| Ag        | 4,81 Wt %  | 0 Wt %   | -                              |
| Sn        | 3,48 Wt %  | 605 ppm  | -                              |
| W         | 689 ppm  | 670 ppm  | -                              |

<sup>9</sup> O código TX diz respeito ao tratamento térmico aplicado à liga de alumínio. Neste caso, T3 indica que a liga de alumínio 2024 foi tratada termicamente, trabalhada a frio e envelhecida naturalmente até uma condição substancialmente estável [79].

Verifica-se uma degradação da quantificação quando se recorre aos suportes que requerem a fixação da partícula por meio da fita J-Lar®. Comparando os vários perfis de varrimento, aquele onde o espectro é muito diferente corresponde ao perfil *Very Light Elements* (< 5 keV) e, portanto, é na afetação desta gama de energias que reside a causa para quantificações elementares tão díspares para a mesma partícula de Al2024-T3, analisada em suportes de amostras distintos. Esta observação é compatível com os resultados após se efetuar um teste de “branco”, i.e., porta-amostras com fita J-Lar® sem partícula (Figura 5.3).

Na Figura 5.4A, apresenta-se o espectro gerado quando a partícula foi colocada no porta-amostras que requer a fixação com a fita J-Lar®. Já na Figura 5.4B, a partícula foi colocada no outro porta-amostras, colada com cianoacrilato. Verifica-se que a linha característica K do alumínio no primeiro espectro não existe e, adicionalmente, registam-se uns picos que coincidem com as energias das linhas características do enxofre (2,3075 keV) e do argon (2,9571 keV). Ora, estes elementos não entram na composição da liga de alumínio 2024-T3 (ver Tabela 5.1) e o argon é um elemento que poderia ser detetado, caso a análise não tivesse sido conduzida sob vácuo. Colocou-se a hipótese de este espectro, ser um sintoma de um problema na bomba de vácuo que provocasse um vácuo deficiente na câmara de análise. Excluiu-se esta hipótese, após visita de um técnico da empresa que presta assistência técnica ao equipamento que atestou o correto funcionamento do sistema de vácuo. Por conseguinte, a causa para os erros de quantificação conducentes à não identificação de ligas leves reside no facto de a fita J-Lar® possuir muito baixas transmitâncias na gama de energias das linhas características dos elementos leves. Isto é atestado pela sobreposição concordante dos espectros do suporte + fita J-Lar® e os espectros do suporte + partícula de Al2024-T3 + fita J-Lar® (Figura 5.4A). O bloqueio da radiação característica dos elementos leves permite que, nos perfis de varrimento em que não é empregue nenhum filtro de radiação primária, se exprima o pico característico L $\alpha$  (2,9843 keV) e L $\beta$  (3,1509 keV) da prata que constitui o ânodo.

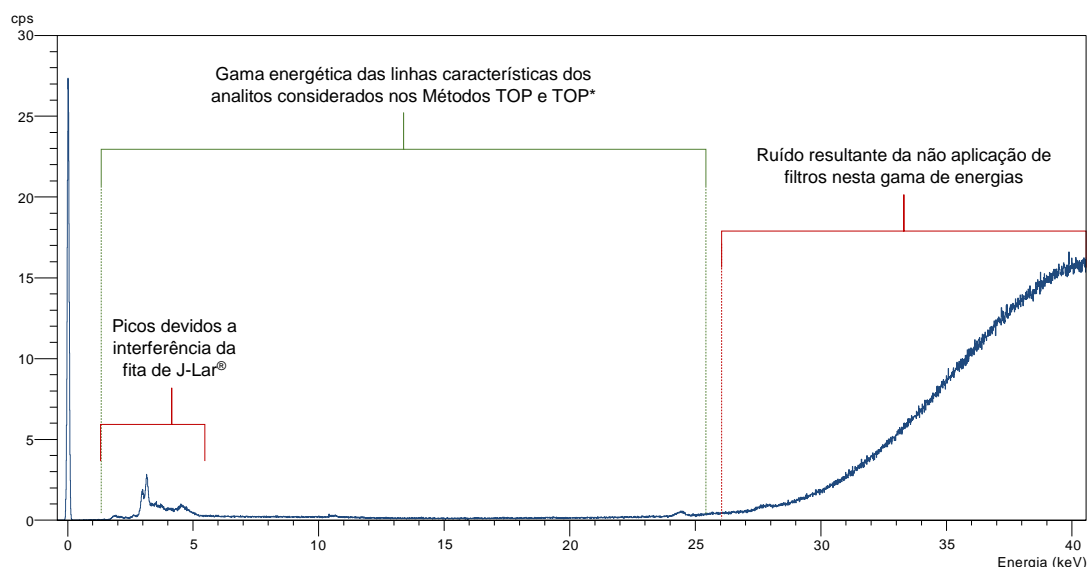


Figura 5.3: Espectro resultante da análise do porta-amostras + fita J-Lar® sem qualquer partícula. (Montagem dos espectros gerados pelos perfis de varrimento: *Very Light Elements*, *Medium Elements* e *Very Heavy Elements*, nas suas gamas energéticas de análise.)

Esta interferência da fita J-Lar® manifesta-se, embora com menos intensidade, também em aços e ligas de cobre que contenham na sua composição elementos leves. Para estas ligas, é possível a utilização dos porta-amostras com fixação de amostras por meio da fita J-Lar®, pois os aços e os cobres, ou não têm elementos leves na sua composição ou, quando têm, estão em concentrações muito baixas, e, portanto, não comprometem muito a identificação da liga. A Tabela 5.2 e os espectros da Figura 5.5, ilustram este ponto, tomando como exemplo uma partícula de aço do tipo M50. As composições elementares da Tabela 5.2 seguinte foram obtidas segundo o método TOP\*(- - +).

Preferencialmente e, para se excluir a causa-raiz relacionada com a interferência/baixa taxa de transmissão da fita J-Lar® no problema em discussão nesta tese, deve-se recorrer em exclusivo aos suportes que expõem diretamente, a partícula à radiação incidente, i.e., aos porta-amostras nos quais se fixa a partícula com cola de cianoacrilato.

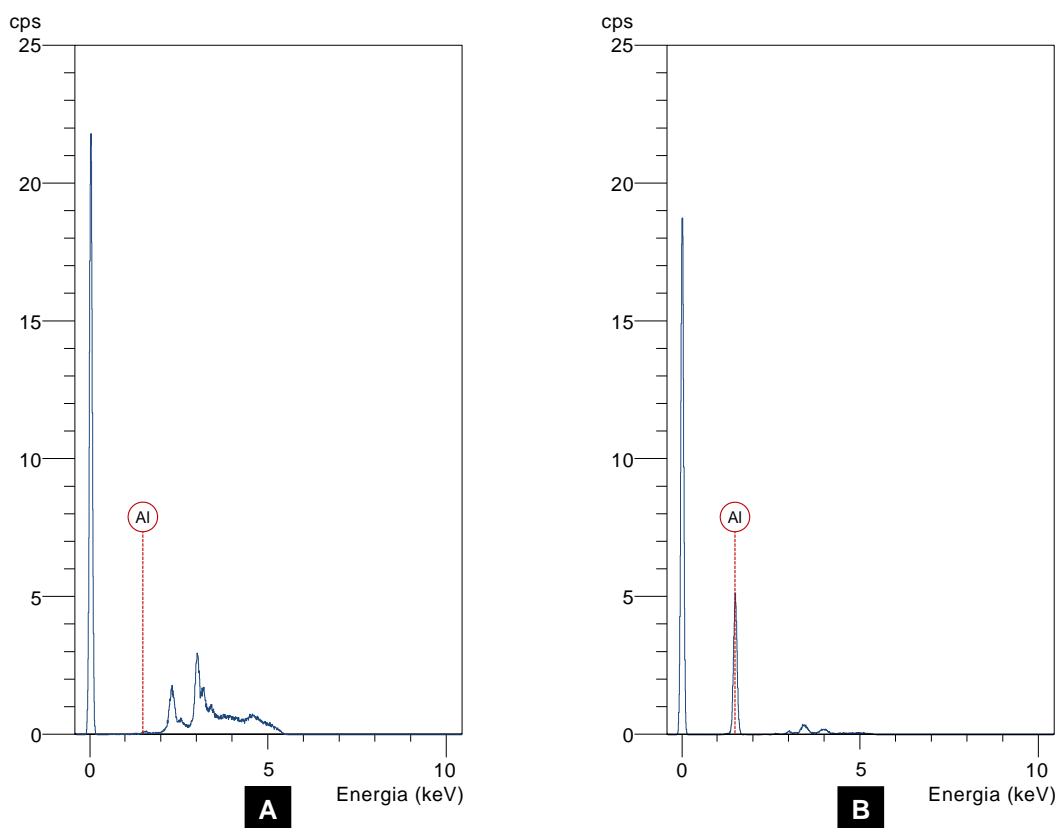


Figura 5.4: Influência da fita J-Lar<sup>®</sup> nos picos característicos dos elementos leves do alumínio Al 2024-T3 (A – Porta-amostras com fixação de partículas através de fita J-Lar<sup>®</sup>; B – Porta-amostras com fixação de partículas através de cola de cianoacrilato).

Tabela 5.2: Quantificações por tipo de porta-amostras para a partícula de M50 e intervalos de especificação desta liga

| Elementos | Porta-Amostras A<br>(Fixação com<br>fita J-Lar <sup>®</sup> ) | Porta-Amostras B<br>(Fixação com<br>cianoacrilato) | Intervalos de<br>Especificação |
|-----------|---|--|--------------------------------|
| Mg        | 419 ppm   | 43 ppm   | -                              |
| Al        | 162 ppm   | 69 ppm   | -                              |
| Si        | 0,00 Wt %   | 81 ppm   | < 0,25 Wt %                    |
| Ti        | 0,10 Wt %   | 23 ppm   | -                              |
| V         | 0,85 Wt %   | 0,97 Wt %  | 0,90 – 1,10 Wt %               |
| Cr        | 3,82 Wt %   | 4,06 Wt %  | 3,75 -4,25 Wt %                |
| Mn        | 0,25 Wt %   | 0,30 Wt %  | < 0,35 Wt %                    |
| Fe        | 90,97 Wt %  | 91,02 Wt %   | 87,92 – 90,58 Wt %             |
| Co        | 0,00 Wt %   | 0,00 Wt %  | < 0,25 Wt %                    |
| Ni        | 52 ppm  | 22 ppm   | < 0,15 Wt %                    |
| Cu        | 48 ppm  | 47 ppm   | < 0,10 Wt %                    |
| Zn        | 36 ppm  | 28 ppm   | -                              |
| Nb        | 0,00 Wt %   | 0,00 Wt %  | -                              |
| Mo        | 3,94 Wt %   | 3,52 Wt %  | 4,00 – 4,50 Wt %               |
| Ag        | 55 ppm  | 37 ppm   | -                              |
| Sn        | 9 ppm   | 57 ppm   | -                              |
| W         | 1 ppm   | 14 ppm   | < 0,25 Wt %                    |

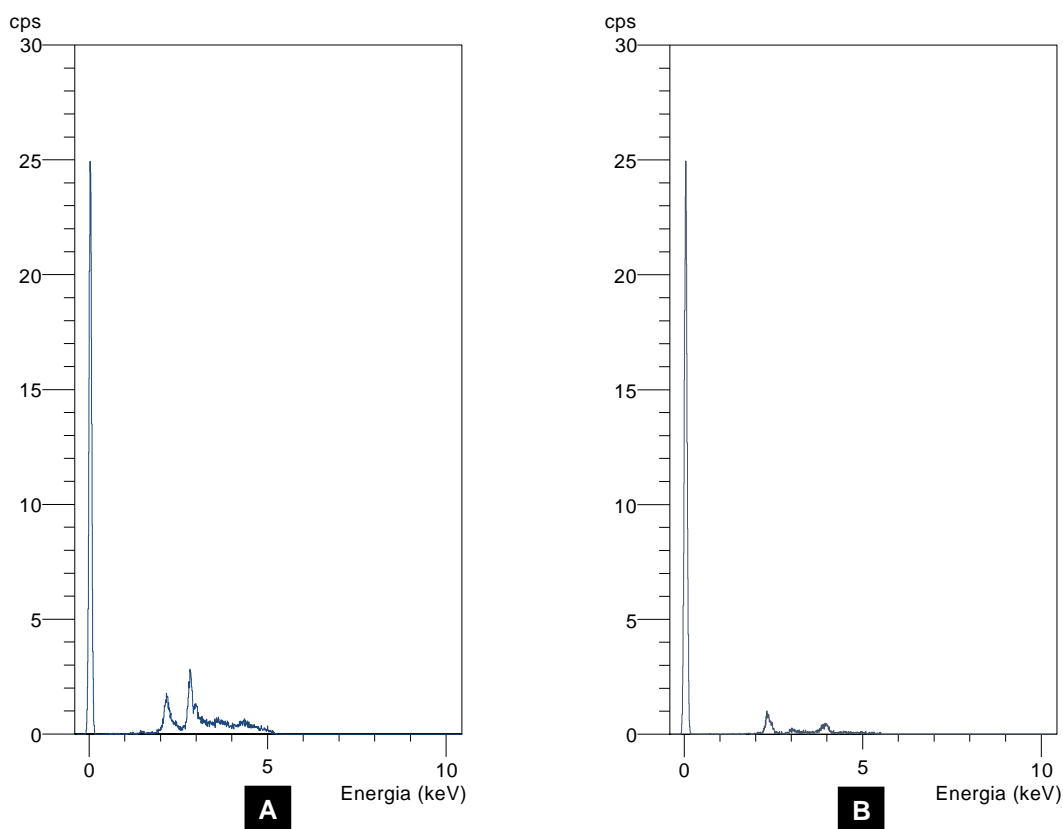


Figura 5.5: Influência da fita J-Lar<sup>®</sup> nos picos característicos dos elementos leves do aço M50 (A – Porta-amostras com fixação de partículas através de fita adesiva J-Lar<sup>®</sup>; B – Porta-amostras com fixação de partículas através de cola de cianoacrilato).

### 5.3. Desenvolvimento de Novos Métodos de Análise

A conceção de um novo método de quantificação no *software* XpertEase permite resolver duas causas-raiz enunciadas no digrama de causo-e-efeito (Figura 5.1): a consideração de analitos não presentes nas ligas metálicas e o tempo morto muito elevado.

Uma maior área projetada de amostra, mais concretamente, maior quantidade de material sob análise (se considerarmos o mesmo valor de espessura média), pode causar a saturação do detetor (maior quantidade de material sob análise traduz-se em maior número de fótons raios-X emitidos) se a corrente não for adequada através de iterações num passo antecedente da análise propriamente dita. Posto isto, e por forma a se dotar os novos métodos de maior versatilidade, para que não se obtenham tempos mortos elevados quando existe maior área de amostra, os métodos TOP e TOP\* aplicam uma corrente variável para que se cumpra o valor objetivo definido para o tempo morto, registado na secção 4.3 desta dissertação.

Como já referido na secção 4.3 Métodos de Quantificação: Perfis de Análise e Parâmetros, foram construídos 16 métodos, com diferentes combinações de Tempos de varrimento, consideração de Overlaps e associação de Padrão (TOP). Assim, tem-se 8 métodos da família TOP\* + 8 da família TOP. A diferença de famílias de métodos reside na seleção de diferentes perfis de varrimento. Recorde-se que, as pontuações totais (Figuras 5.6, 5.10 e 5.11) têm subjacente uma ponderação de 30% para as quantificações dentro de especificação para os analitos marcadores e 70% para quantificações dentro de especificação para a totalidade dos analitos considerados no método (no Apêndice B, é possível consultar-se os desempenhos de cada método, por critério). Estas ponderações foram estabelecidas, em reunião de laboratório, com o seguinte fundamento: podendo os analitos marcadores estarem dentro de especificação, por efeito do erro, inquantificável, da normalização, e estando esses marcadores também incluídos no critério que considera a totalidade dos analitos, atribuiu-se maior peso a este último. Além disso, se se verificar que grande parte dos analitos considerados nos métodos se encontram dentro de especificação, mesmo que os analitos marcadores não estejam dentro do seu intervalo tabelado, em princípio, estarão próximos dos limites de especificação da mesma liga já que, as concentrações dos analitos terão que totalizar 100%. Na prática, o analista químico, e perante este cenário, poderia até identificar, sem dúvidas, a liga de uma partícula



analisada, num cenário em que todos os analitos marcadores estão fora de especificação por uma diferença mínima em relação aos intervalos tabelados. Note-se que, esta inferência é baseada apenas na observação experimental e, na experiência acumulada dos analistas afetos a este ensaio físico-químico.

Todos os novos métodos produzidos são comparados, além de entre si, com o método “*Oxford: Metals Majors + Traces*”. Este será o “controle” já que é método atualmente implementado e, referenciado no manual de procedimentos do laboratório Físico-Químico, referente à análise de partículas por XRF.

### Ligas de Ferro (Aços)

O tipo de ligas supramencionado pode ser analisado pelos 16 métodos construídos. Na Figura 5.6, observam-se as pontuações totais obtidas por cada método.

Os novos métodos produzidos obtêm pontuações superiores ao método atualmente implementado. Para isto, muito contribuiu a consideração exclusiva de analitos presentes nas ligas. Relativamente aos fatores variados dentro dos novos métodos (tempo de varrimento, definição (ou não) de *overlaps* e associação (ou não) de padrão), uma primeira observação da Figura 5.6 permite distinguir os métodos, que têm padrão associado, dos restantes. Para uma análise mais aprofundada do efeito que a variação de cada fator e, combinação destes têm nas pontuações globais, produziu-se o gráfico da Figura 5.7.

É notório que os fatores “Tempo de Varrimento” e “Definição de *Overlaps*” não têm uma influência significativa no número de quantificações. Por seu lado, a associação do padrão da liga M50 provoca um incremento do número de quantificações dentro de especificação na ponderação dos dois critérios. Já para as combinações de fatores não têm discrepância apreciáveis quer estejam no nível alto (2 fatores: - -, + +; 3 fatores: - - +, - + -, + + -, + + +) ou no nível baixo (2 fatores: - +, + -; 3 fatores: - - -, - + +, + + -, + - +).

O tempo de varrimento influencia a resolução das contagens: quanto maior o tempo, maior a altura de picos (mais estreitos e mais contagens) e maior a resolução. Este postulado [84] não se verifica, no entanto, neste estudo: para tempos curtos e tempos longos, as percentagens de quantificações dentro de especificação não sofrem grandes variações, o que indicia e, observou-se no decorrer deste trabalho que, em ambos os cenários, a altura dos picos característicos também não é muito diferente, verificando-se contagens (cps) nas mesmas ordens de grandeza. Poderá inferir-se que a resolução também não se terá alterado. O único efeito de um tempo de análise mais longo é a melhoria da estatística de contagens do ruído de fundo e, por conseguinte, a melhoria da razão sinal/ruído.

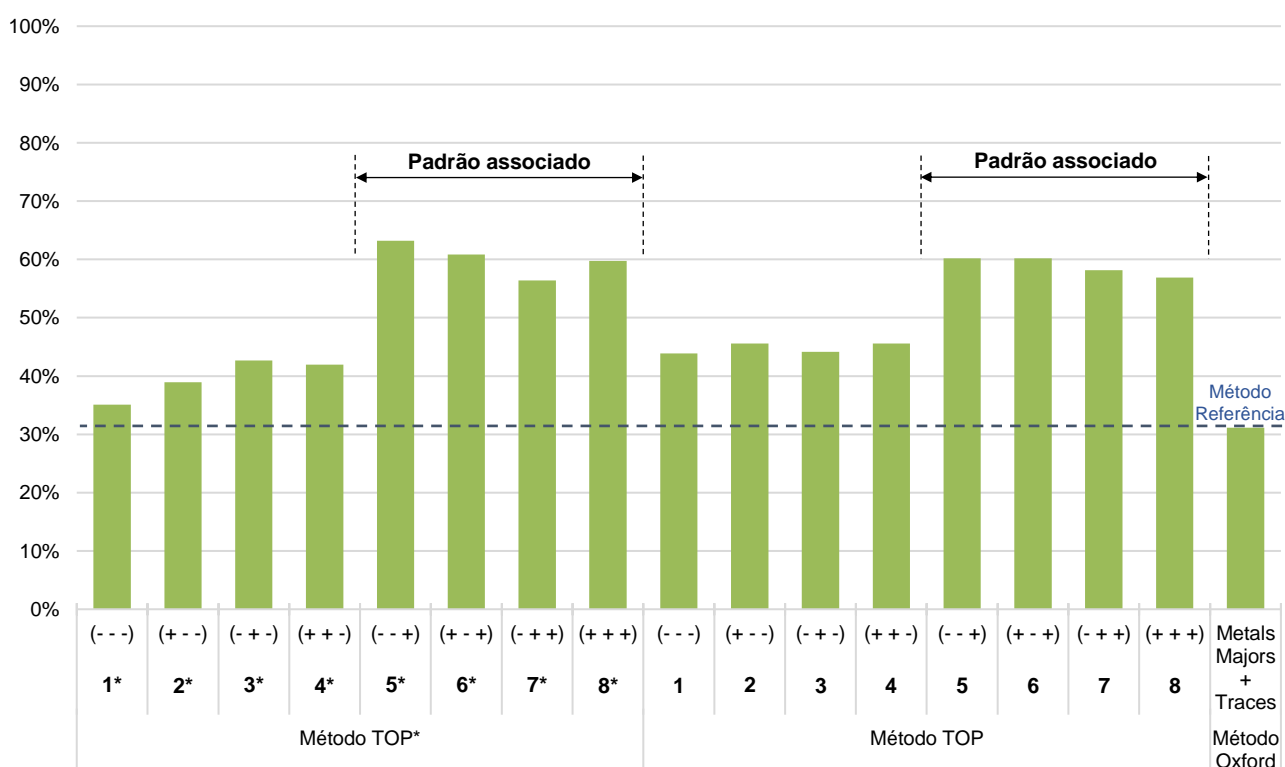


Figura 5.6: Pontuações para seleção do melhor método para a análise de aços.



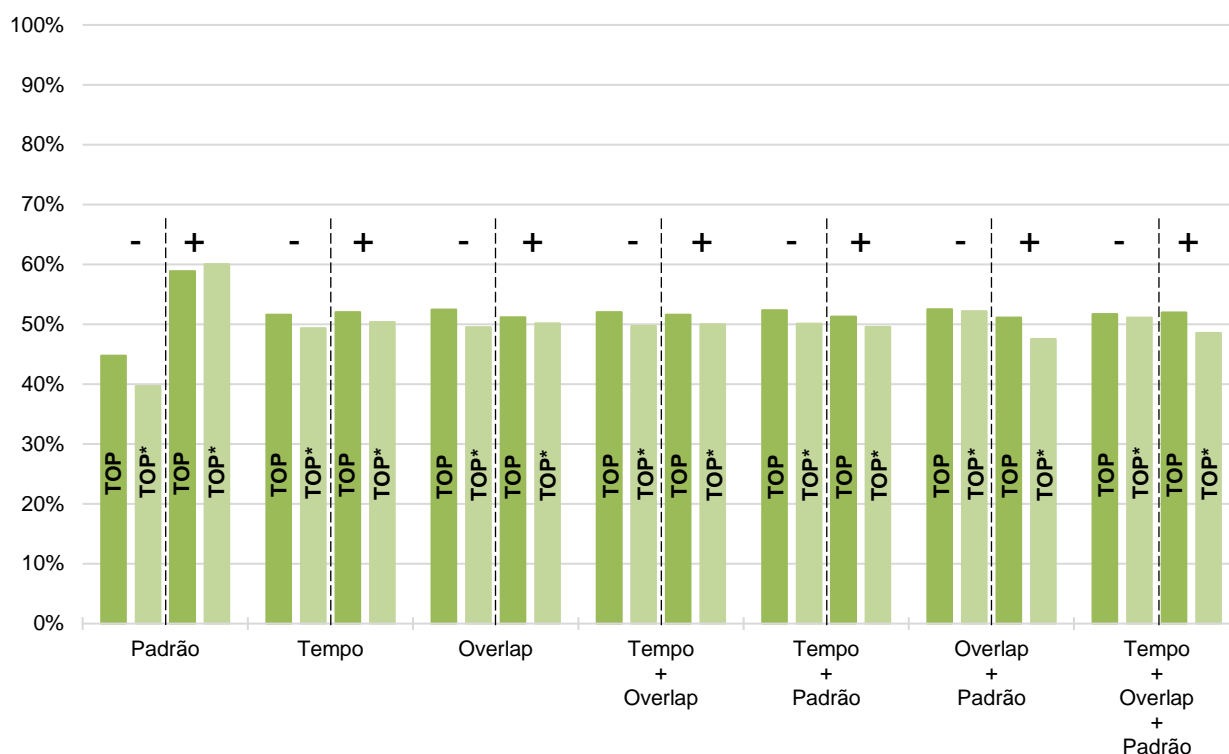


Figura 5.7: Pontuações totais para agrupamentos de métodos para análise de aços, em função dos níveis dos fatores e combinações destes.

Confrontando a ordem de grandeza dos valores das contagens (cps), registados nos espectros deste estudo, com alguns exemplos na literatura [85], entende-se que, se obtiveram contagens muito baixas (ver Apêndice A) para as configurações utilizadas: corrente aplicada de 1000  $\mu$ A (aplicada com base no valor objetivo do tempo morto) e tempos de varrimento por perfil de 60 segundos e 240 segundos. Estas poucas contagens poderão ser explicadas pelos tamanhos reduzidos de partícula: quantidade reduzida de amostra implica menor área de análise, o que gera poucas contagens; e pela utilização do colimador, que pela restrição do feixe incidente por absorção, provoca a perda de intensidade da radiação excitante e, conseqüente diminuição da intensidade de fluorescência. Retém-se a ideia de que um tempo de varrimento de 60 segundos, por perfil, é suficiente para, além de alcançar a máxima intensidade de fluorescência das amostras. Quanto à razão sinal-ruído, embora se maximize para tempos longos, neste caso não tem nem impacto positivo nem negativo nas quantificações e, assim, para os tempos considerados, o número de quantificações dentro de especificação não depende desta variável.

A definição de *overlaps* não tem, igualmente, efeito apreciável nas percentagens de quantificações dentro de especificação. Os *overlaps* ocorrem quando a diferença de energia entre picos característicos é inferior à resolução do espectrómetro. Pela definição, pode-se concluir que a resolução é suficiente para conseguir, efetivamente, evitar as sobreposições, totais ou parciais, de picos característicos. De facto, e observando-se a Tabela 5.3, para a maioria dos analitos, não se verificam sobreposições entre as linhas características alocadas à quantificação de cada analito e a linha característica do elemento, definido no *software* para efeitos de *overlap*, com energia mais próxima dessa linha característica de cada analito.

Os analitos que podem efetuar *overlap*, encontram-se na faixa de elementos titânio-zinco. Excetuando-se o ferro, esses elementos, geralmente, ou não integram ligas metálicas em simultâneo ou quando simultaneamente presentes, encontram-se em baixas concentrações e, por isto, têm alturas de picos característicos muito reduzidas. A quantificação destes analitos minoritários realiza-se pela análise do pico característico associado à linha  $K\alpha$  destes elementos. Para um determinado elemento, a linha característica  $K\alpha$  sobrepõe-se com a linha  $K\beta$  do elemento precedente (e.g. V  $K\alpha$  / Ti  $K\beta$ ). Inserir no *software* do espectrómetro a informação de que se espera estes *overlaps*, permite-lhe que na desconvolução dos picos, de certa forma, quantifique um dado analito, sem influência de um segundo analito, significando isto que a definição de *overlaps* no *software* teria impacto positivo no número de quantificações dentro dos limites de especificação, o que não acontece.

Tabela 5.3: Verificação de sobreposição de picos característicos de elementos das ligas metálicas (piores casos). O asterisco (“\*”) que acompanha determinados valores significa que se verifica a sobreposição (*overlap*), pois a diferença energética é inferior à resolução do perfil de varrimento em causa (ver resoluções na secção 4.3 – página 35)

| Analitos                          | Mg         | Al   | Si   | Ti         | V          | Cr         | Mn         | Fe         | Co         | Ni         | Cu         | Zn         | Nb         | Mo         | Ag         | Sn         | W         |
|-----------------------------------|------------|------|------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|
| Linha Característica              | K          | K    | K    | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | L $\beta$ |
| Energia (eV)                      | 1254       | 1487 | 1740 | 4511       | 4952       | 5415       | 5899       | 6404       | 6930       | 7478       | 8048       | 8639       | 16615      | 17479      | 22163      | 25271      | 9673      |
| Overlap (definido e mais próximo) | Zn         | W    | W    | Sn         | Cr         | Cr         | Cr         | Mn         | Fe         | Co         | Ni         | W          | Nb         | Nb         | Mo         | Ag         | Zn        |
| Linha Característica              | L $\alpha$ | M    | M    | L $\alpha$ | K $\beta$  | K $\beta$  | K $\beta$  | K $\beta$  | K $\beta$  | K $\beta$  | K $\beta$  | L $\alpha$ | K $\beta$  | K $\beta$  | K $\beta$  | K $\beta$  | K $\beta$ |
| Energia (eV)                      | 1012       | 1776 | 1776 | 3442       | 5947       | 5947       | 5947       | 6490       | 7058       | 7649       | 8265       | 8396       | 18623      | 18623      | 19608      | 24943      | 9572      |
| Diferença de Energia (eV)         | 242        | 289  | 36*  | 1069       | 995        | 532        | 48*        | 86*        | 128*       | 171*       | 217        | 243        | 2008       | 1144       | 2555       | 328        | 101*      |

Uma explicação poderá passar pelas intensidades relativas das linhas K $\alpha$  e K $\beta$ : a linha característica K $\alpha$  tem uma intensidade de índice 100 e, por seu lado, à linha K $\beta$  corresponde-se-lhe um índice de 20. Para alturas de picos na gama das 10-30 cps (Ver os exemplos das Figuras 5.8 e 5.9) para os analitos minoritários, pode-se desprezar a contribuição das linhas K $\beta$  pois estas, ou são confundidas com o ruído de fundo (1-3 cps) ou, em certos casos, nem constam no espectro (Ver Figura 5.8 ,vanádio). Mais uma vez, este efeito relaciona-se com a quantidade de material analisado e a quantidade mínima/ área mínima projetada à radiação exigida pela própria técnica e equipamento.

Nas Figuras 5.8 e 5.9, os analitos assinalados são os que se encontram previstos na especificação da liga em legenda. Os picos característicos de prata estão relacionados com o alvo (de prata) do tubo de raios-X.

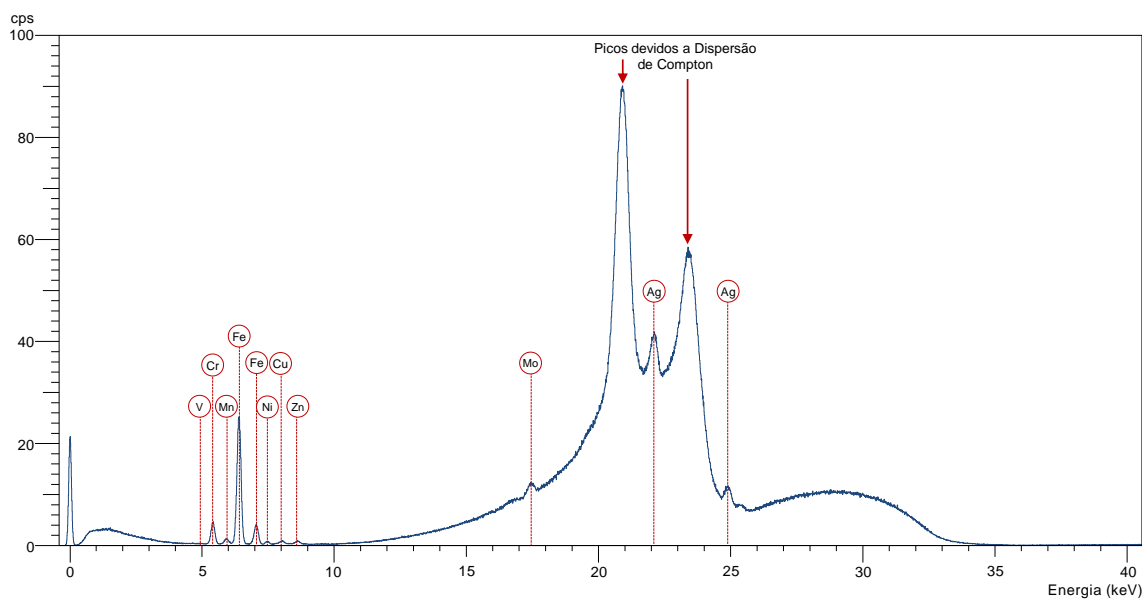


Figura 5.8: Espectro obtido na análise de uma partícula de aço Z12CNDV12 (Perfil de varrimento: *Medium Elements*).

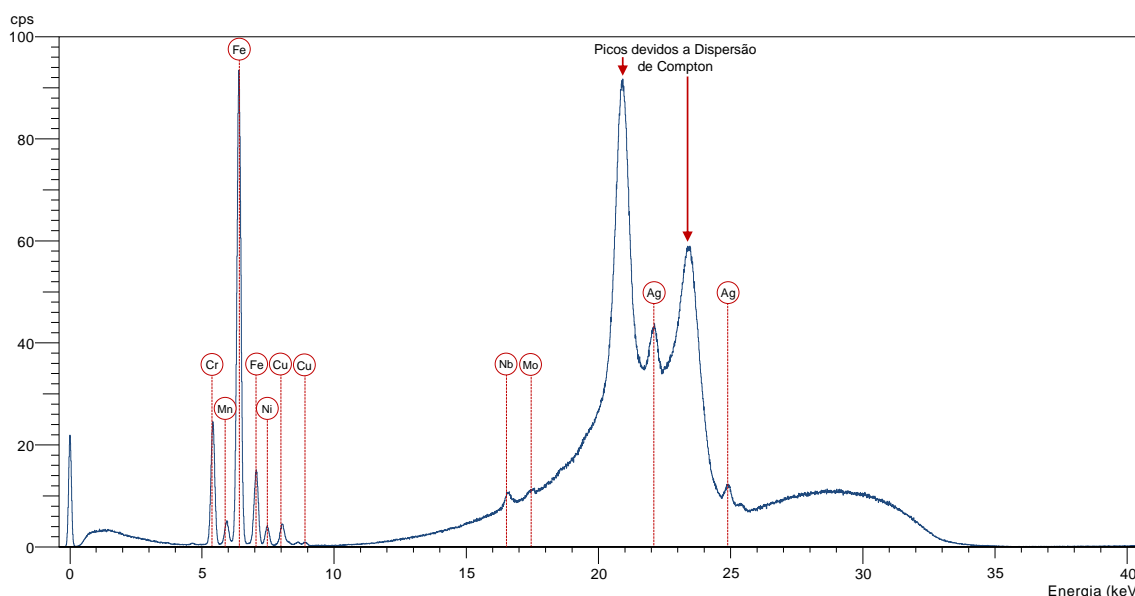


Figura 5.9: Espectro obtido na análise de uma partícula de aço 17-4 PH (Perfil de varrimento: *Medium Elements*).

A associação de um padrão da liga M50 traduz-se em melhores resultados, que favorecem a correta identificação da liga da partícula em análise. Embora, o método de parâmetros fundamentais não careça de padrões (*standardless*) e tenha bons desempenhos em termos de quantificações realizando apenas rotinas de cálculo com os parâmetros da sua biblioteca, a associação de um ou mais padrões (o *software* XpertEase só permite a associação de apenas um padrão) similares em morfologia, dimensão e composição às partículas a serem analisadas aumenta a exatidão dos métodos semi-quantitativos. Este incremento de exatidão decorre de o sistema recolher, empiricamente, informação adicional deste padrão como: o tipo de material submetido a análise, os elementos químicos da amostra, as suas concentrações e os efeitos de matriz.

Em suma, independentemente da família (TOP ou TOP\*), qualquer método com padrão associado configura-se uma boa alternativa aos restantes métodos sem padrão associado e ao que está inscrito no manual de procedimentos, que também não tem qualquer padrão associado. Todavia, na seleção de apenas um para uma possível atualização do procedimento de ensaio, escolhe-se, para análise de partículas de aços, o método TOP\* (- - +): tempos de varrimentos curtos, sem definição de *overlaps* no *software* e com padrão associado. O método selecionado tem a maior pontuação final e, coincidentemente, configura-se como a opção mais “económica” uma vez que, tem menos perfis de varrimento (3), demorando 60 segundos (tempos curtos) em cada um destes. Note-se que o critério exclusivo é sempre a maior pontuação que conduz a uma maior probabilidade de identificação correta das ligas. Os critérios de economia de tempo, monetária, etc. servem de desempate: são preteridos em favor do critério da pontuação total.

### Ligas de Cobre

As ligas de cobre podem ser analisadas segundo 8 dos novos métodos, cujas pontuações constam na Figura 5.10. Não sendo possível a construção de métodos com padrões associados de ligas de cobre por indisponibilidade destes, também não são elegíveis, para a análise de ligas de cobre, métodos que têm associados um padrão de aço M50 porque estes não mimetizam os efeitos de matriz inerentes às ligas de cobre.

As pontuações alcançadas pelos métodos na análise de ligas de cobre não sugerem uma grande diferença entre os novos métodos. Todavia, quando comparados estes métodos com o *Oxford: Metals Majors + Traces*, existe uma vantagem expressiva na utilização dos novos métodos. Sendo que os métodos TOP e TOP\* não têm padrões associados e, não existindo uma tendência que indicie quais os níveis preferenciais para os factores variados (tempo e *overlaps*), conclui-se que a discrepância observada nas pontuações do método implementado para os novos métodos deve-se ao facto de 1) o método que consta no manual de procedimentos não quantificar, dentro de especificação, o único analito marcador destas ligas: o cobre, nas duas ligas de cobre estudadas e 2) o número de analitos considerado em cada método é diferente, obtendo-

se, também, percentagens diferentes. Sendo uma percentagem, o total de analitos influencia a pontuação obtida. Especificamente, os métodos TOP e TOP\* consideram um total de 17 analitos: os 16 elementos com limites superiores de especificação maiores que 500 ppm especificados nas tabelas 5.8 a 5.10 e, na gama de medição do espectrómetro + 1 (prata). A prata, apesar de não estar especificada na tabela de composições químicas das ligas, é referida nos manuais de motores [80] como sendo utilizada no revestimento de certas peças do motor, nomeadamente, gaiolas de rolamentos. O método *Oxford:Metals Majors + Traces* considera 29 analitos: não considera a prata e considera, além dos 16 elementos supramencionados, tântalo, gálio, arsénio, selénio, zircónio, cádmio, índio, antimónio e telúrio, elementos que, certamente, não estarão na composição das ligas de motores e que, mesmo que o espectrómetro os quantifique na ordem dos ppm ou unidades percentuais, no cômputo geral, poderão afetar a identificação da liga.

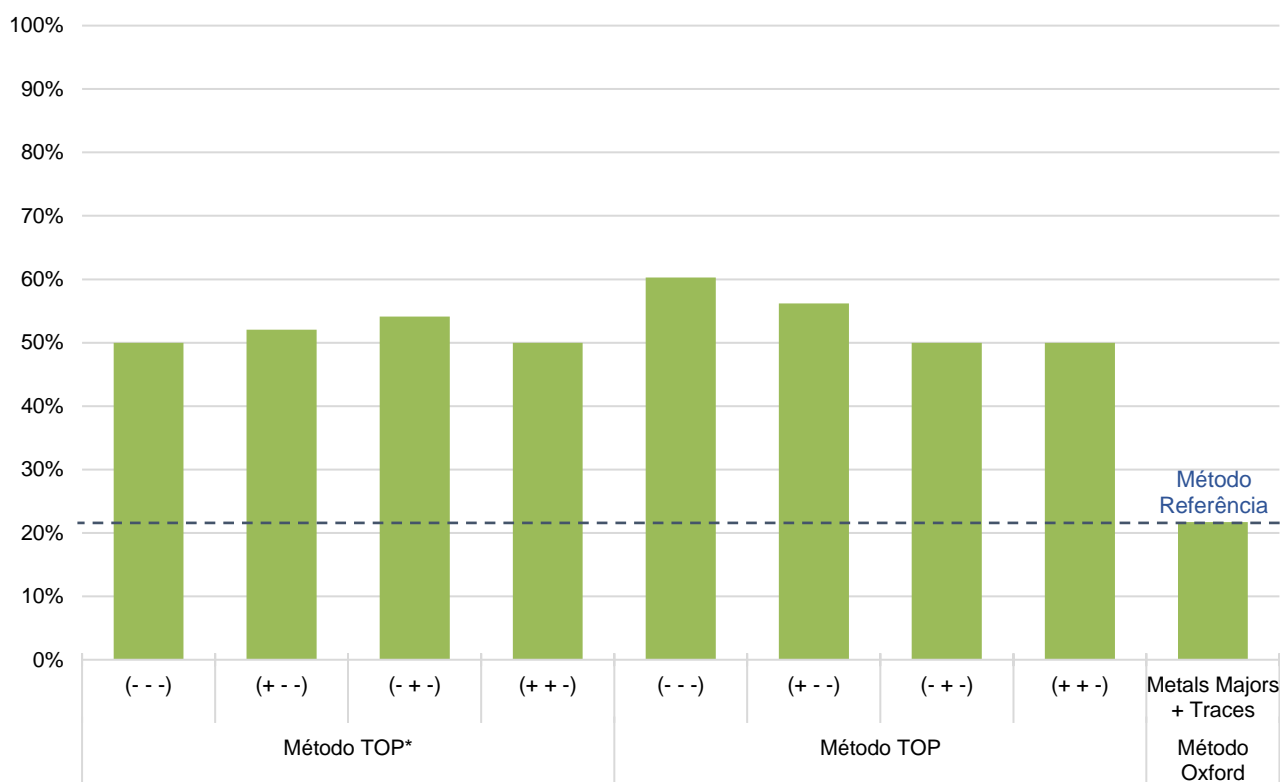


Figura 5.10: Pontuações para seleção do melhor método para a análise de ligas de cobre.

Em suma, a elaboração de métodos específicos para as partículas de motores, por outras palavras, que consideram apenas como analitos os elementos das ligas metálicas dos motores, constitui a grande vantagem, no âmbito da análise de ligas de cobre e, em relação ao método que se encontra inscrito no manual de procedimentos. Restringindo os analitos, evita-se que certo ruído de fundo, coincidente com elementos que não estão presentes na liga, seja erroneamente quantificado como elemento, o que estando tudo normalizado para 100% provoca a não identificação da liga, por não identificação dos analitos marcadores e, os restantes analitos, se encontrarem fora de especificação.

Note-se que, os estudos para seleção do melhor método para as ligas de ferro e cobre, já discutidos e, o que se segue, para as ligas de alumínio, não têm cariz estatístico pois:

1. Por questões de disponibilidade do espectrómetro, o tempo da análise, o número de partículas e de métodos, apenas se efetuou uma análise, por partícula e por método. Este ponto aplica-se a todas as ligas estudadas neste trabalho.
2. Os valores de composição química para os vários analitos presentes no Apêndice B e que são a base do sistema de avaliação dos métodos não têm um valor de erro associado (limitação do *software* neste aspeto).
3. Para os estudos dos melhores métodos para ligas de cobre e alumínio só existiam, em stock, dois tipos de ligas. Face a isto, não se pode considerar um estudo estatístico por, além das limitações enunciadas nos pontos anteriores, a amostra populacional ser muito reduzida.

4. No caso das ligas de cobre, as amostras disponibilizadas só têm um elemento marcador (o Cobre), e o teor deste elemento nessas amostras é superior a 97%. Assim, os efeitos de matriz não são assinaláveis o que simplifica a desconvolução feita pelo espectrómetro para apuramento das quantificações elementares.

### Ligas de Alumínio

Os métodos, quando testados para as ligas de alumínio, obtiveram as pontuações patentes na Figura 5.11.

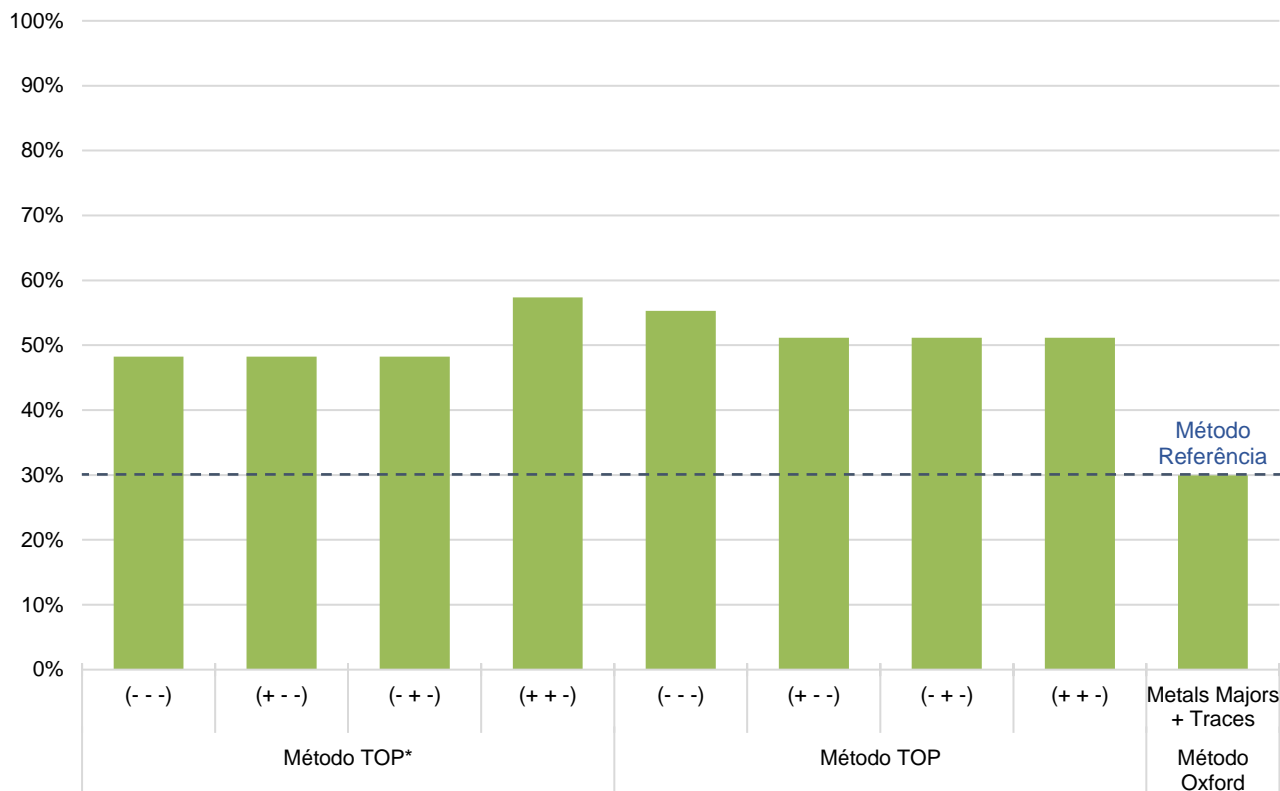


Figura 5.11: Pontuações para seleção do melhor método para a análise de alumínio.

À semelhança do que se verifica para as ligas de cobre, os métodos produzidos, quando aplicados na análise de ligas de alumínio, não revelam grandes diferenças de desempenho, denotando que o tempo de varrimento e a definição de *overlaps* não são fatores que influenciem as quantificações dentro de especificação.

A consideração, como analitos dos novos métodos, de elementos presentes, efetivamente, nas ligas metálicas de motores, favorece as pontuações dos novos métodos: menos analitos, mais quantificações dentro de especificação no conjunto dos analitos, maior pontuação final. Contudo, em termos absolutos (Figura 5.12), os métodos TOP e TOP\* quantificam, dentro de especificação, número idêntico de elementos de liga (marcadores e não marcadores).

Assim, não existe uma melhoria significativa das identificações de ligas de alumínio que esteja associada ao método de análise. A grande melhoria, e que se irá traduzir em quantificações elementares de ligas de alumínio pouco degradadas passa, somente pela alteração do porta-amostras utilizado.

Note-se que, embora o nível de desempenho dos métodos se encontre relativamente alinhado, deve-se optar por efetuar análises de ligas de alumínio segundo o método TOP\*(+ + -) pois, cumpre o critério primário: ter a maior pontuação (maior número de valores de composição dentro de especificação) e, secundariamente, configura-se como o método mais económico, i.e., apresenta menos perfis de varrimento, pois tem menos analitos considerados, em relação ao método atualmente implementado. A vantagem disto é a maior rapidez com que se obtêm os mesmos (ou até melhores) resultados, em relação ao método atual.

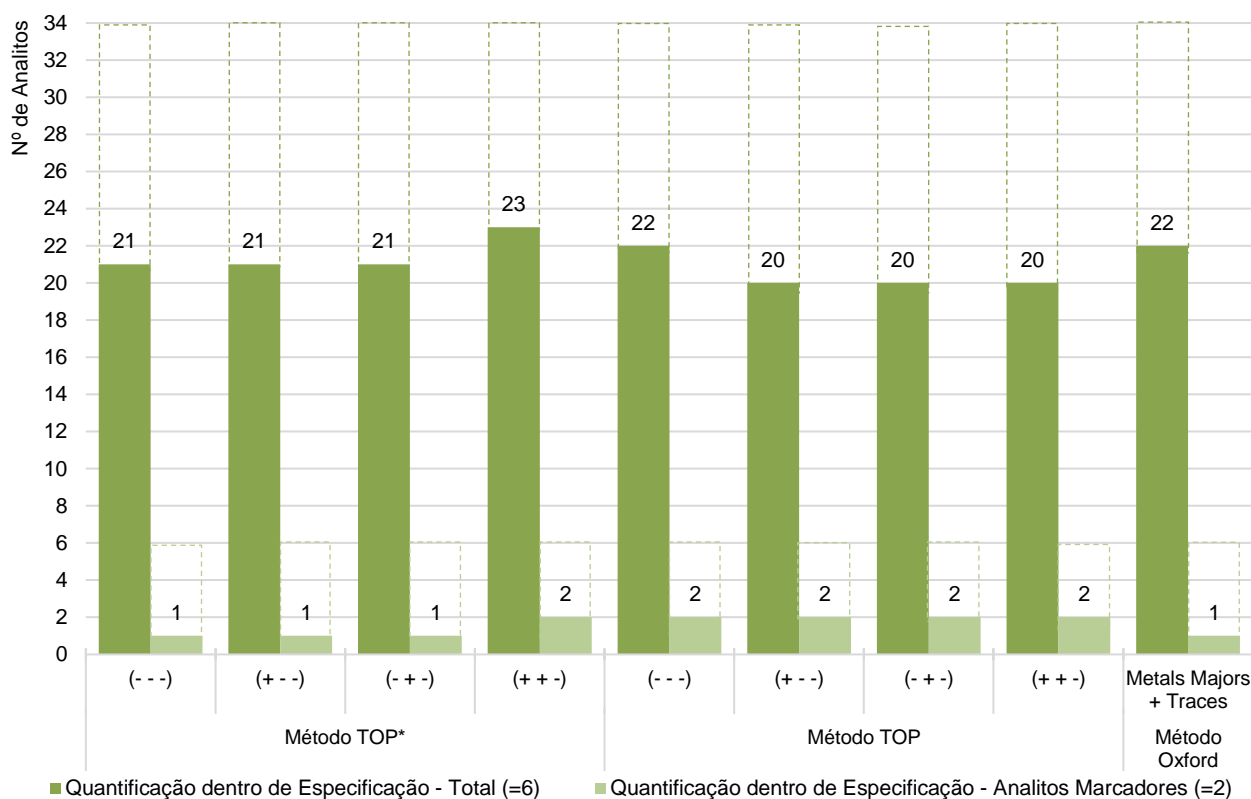


Figura 5.12: Número de analitos dentro de especificação, considerando as ligas de alumínio estudadas.

## Conclusão

O facto de se ter um método diferente para cada tipo de liga, obriga a que se faça uma triagem das partículas à sua chegada ao laboratório. Esta triagem é relativamente simples e, segue o algoritmo, desenvolvido no âmbito desta tese, patente na Figura 5.13.

1. Apesar de o estudo ter sido feito para os principais tipos de ligas que compõem as ligas de motor, existem casos particulares de ligas de motor que, embora contemplados na elaboração do algoritmo da Figura 5.13, merecem reflexão: A liga INCO 718 é predominantemente constituída por níquel. No entanto, como o alumínio integra o grupo de analitos marcadores desta liga e assim, como previsto no algoritmo da Figura 5.13, deve aplicar-se o método TOP\* (+ + -) na sua análise quantitativa. Apesar da liga INCO 718 não ser uma liga leve, é pelo método anteriormente enunciado que se conseguem os melhores resultados de quantificação do analito marcador alumínio.
2. A liga TA6V também não se enquadra em nenhum dos tipos de liga estudados: é uma liga de titânio. No entanto, tem, à semelhança da INCO 718, o alumínio como analito marcador. Posto isto, e pelas mesmas razões invocadas no ponto anterior, aplicar-se-á o método TOP\* (+ + -) na sua análise.
3. A liga ALNICO 5 é uma liga que embora tenha o ferro como elemento predominante, tem cobalto e níquel numa quantidade apreciável. Com isto, a sua composição já não se assemelha muito à do padrão associado (M50). De modo semelhante, o método utilizado para quantificação de aços não será o mais adequado na análise da liga MARAGING 250. Como ambas as ligas têm o alumínio como elemento marcador, poderão ser a conclusão de uma identificação de partículas após análise pelo método TOP\* (+ + -).
4. Sendo uma liga de cobre, mas tendo o alumínio como elemento marcador, a aplicação do algoritmo, poderá numa análise pelo “método das ligas de alumínio” conduzir à conclusão de que uma determinada partícula tem a liga UAION BRONZO ALUMINUM.
5. As ligas Z3NCT25, Z6NCT25, e especialmente a AISI 410 e AISI 52100, em princípio, não irão revelar nenhum pico de alumínio. No entanto, se na análise preliminar se verificar um pico desse elemento, o algoritmo deve ser seguido, podendo, assim, identificar-se aços num método estruturado para aluminios.
6. Todos os métodos contemplam a prata: embora não esteja contemplada nas tabelas de especificação de ligas, é utilizada como revestimento de várias peças do motor, podendo surgir como contaminante nas partículas.

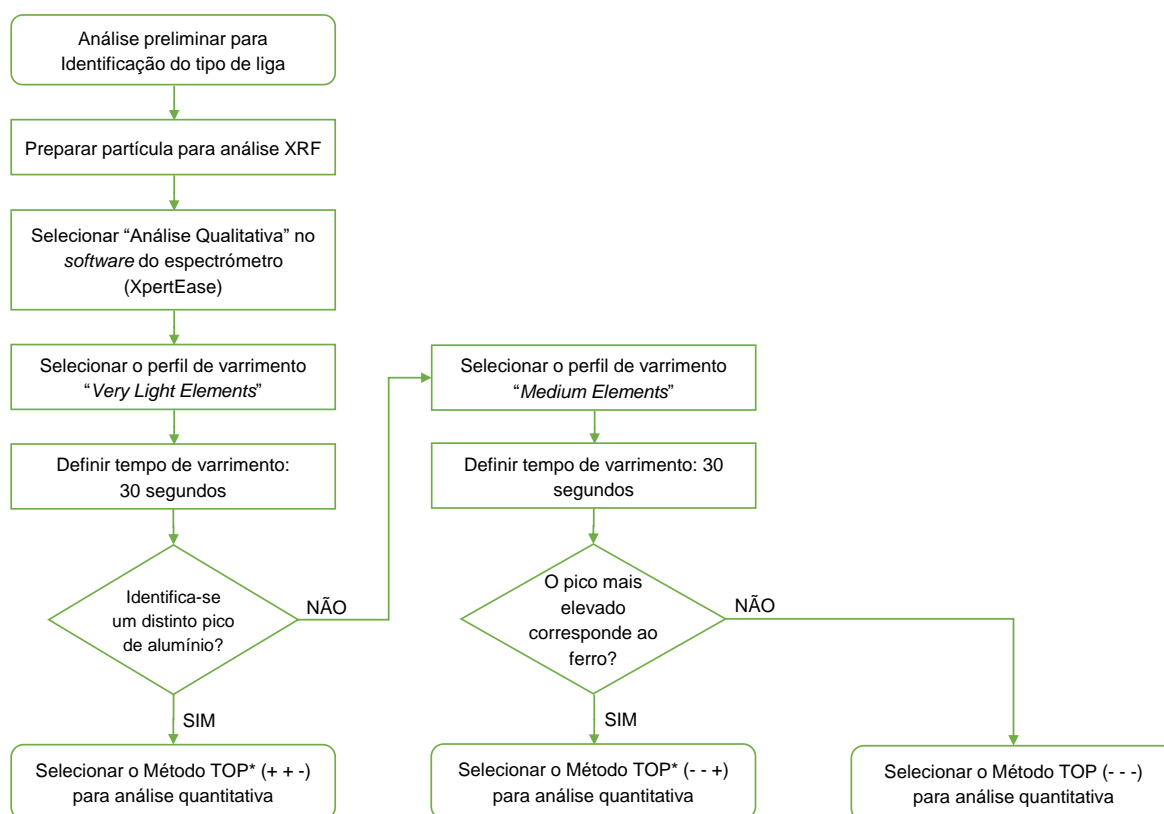


Figura 5.13: Algoritmo de pré-análise, via análise espectral, para seleção do método de análise quantitativa.

Um outro algoritmo também desenvolvido (Figura 5.14) e mais expedito, não recorre ao espectrômetro. Trata-se de um exame visual e, como tal, só poderá ser aplicado a partículas com tamanho na ordem dos milímetros (visíveis a olho nu). Além disso, a sua aplicação pode conduzir a um eventual prejuízo na identificação de ligas ALNICO5 e UAION BRONZO ALUMINUM, Z3NCT25 e Z6NCT26.

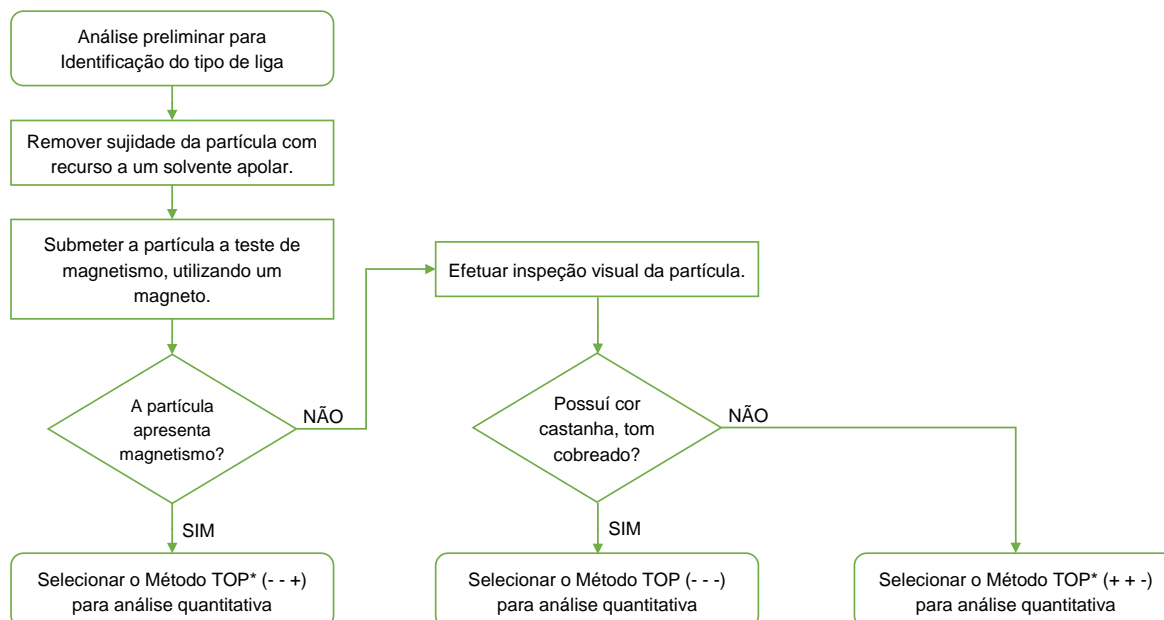


Figura 5.14: Algoritmo de pré-análise, via inspeção visual, para seleção do método de análise quantitativa.

Os melhores métodos para cada tipo de liga estão assim escolhidos. Contudo, realça-se o facto de os melhores métodos não terem obtido pontuações muito elevadas (TOP\*(- - +): 63%; TOP(- - -): 60%; TOP\*(+ + -): 57%). Estas pontuações sugerem que a otimização do ensaio de raios-X levada a cabo nestes estudos poderá não ser suficiente. Existe a restrição do próprio *software* que não permite manipulação de muitos fatores, e os que permite, foram estudados.

#### 5.4. Influência da Sujidade das Partículas nas Análises

A sujidade da partícula deve-se ao óleo lubrificante e à cola da fita com que a partícula é colocada no cartão de partículas que as diferentes áreas que fazem inspeção aos sistemas detetores de partículas remetem ao laboratório.

A sujidade foi simulada através da submersão da partícula em óleo de motor usado durante 30 minutos. Posteriormente, colou-se a partícula num cartão de partículas e retirou-se a partícula da cola com um bisturi. Isto permite simular o contexto real da recolha e expedição das partículas de motor.

O óleo e a cola depositam-se na superfície da partícula e não são detetados explicitamente (aparecimento de picos) nos espectros pois, tanto a cola como o óleo são composto maioritariamente por carbono, hidrogénio, oxigénio que não são detetados pelo espectrómetro de XRF. Verifica-se que, à semelhança do que já foi concluído relativamente à utilização da fita J-Lar, a sujidade da partícula manifesta-se ao nível de interferência e atenuação dos raios característicos dos elementos leves que são os menos energéticos. Posto isto, a identificação das ligas leves (alumínio) fica comprometida (Tabela 5.4). Por seu lado, a identificação de ligas de ferro (Tabela 5.5) e cobre (Tabela 5.6) é menos afetada pois, geralmente, estes tipos de liga não têm quantidades apreciáveis de elementos leves. Pode, no entanto, acontecer, nestes tipos de ligas, a quantificação fora de especificação de analitos marcadores leves.

Nas Figuras 5.15 a 5.17 expõe-se a influência que a sujidade da partícula tem nos espectros dos tipos de liga abordados nestes trabalhos: alumínio, aço e cobres, respetivamente.

Para contornar a influência da sujidade, sem recurso a outras técnicas analíticas, procede-se à lavagem das partículas com um desengordurante. O éter de petróleo (benzina) cumpre este propósito e encontra-se disponível no laboratório Físico-Químico. Igualmente disponível no laboratório Físico-Químico, existe um sistema de limpeza por ultrassons. Este poderá ser usado para uma limpeza mais eficiente de partículas de qualquer tamanho. Não existe o risco de se perder as amostras mais pequenas no banho pois, estas são submergidas dentro de um recipiente fechado, com benzina no seu interior.

Apesar do estudo efetuado, o autor identifica algumas limitações que não foram possíveis de mimetizar no trabalho laboratorial: a influência que a temperatura interna do motor tem no óleo e na sua interação com a superfície das partículas já que, em contexto real, é uma variável sempre presente. Além disto, geralmente, as partículas encontram-se sujeitas a estas condições durante tempos mais longos que o testado em laboratório.

A partícula, além da sujidade referida e estudada, pode encontrar-se oxidada (formação de compostos com oxigénio). Quando realizada a análise de XRF, estes compostos presentes na amostra, não são detetados pelo espectrómetro pois estão fora da sua gama de elementos. No entanto, a normalização para 100% dos restantes elementos, lidos pelo equipamento, introduz erro. Para se minimizar este erro, teria que se conhecer a percentagem óxidos presentes na amostra, o seu tipo e considerá-los no apuramento da composição química da liga. Contudo, quantificar estes elementos requer a utilização de outras técnicas, e.g. SEM-EDS. A aplicação de um tratamento para eliminar os óxidos da superfície da partícula implicaria processos de abrasão física ou química. Ora, em amostras de quantidade limitada e com tamanhos na ordem dos microns/poucos milímetros, ou não são possíveis de se fazer (abrasão física) ou existe o risco de se perder a partícula, no caso de se utilizar ácidos para abrasão química.

Com efeito, a sujidade/oxidação da partícula associam-se a outros indícios, suportados pela literatura de que a técnica de XRF clássica tem limitações *per se* na análise elementar das partículas que integram a amostra trabalhada no laboratório Físico-Químico da TAP M&E.



Tabela 5.4: Influência da sujidade superficial nas quantificações da partícula de alumínio Al2024-T3 e intervalos de especificação desta liga

| Elementos | Partícula de Al2024-T3 (Limpa) | Partícula de Al2024-T3 (Óleo + Cola) | Intervalos de Especificação |
|-----------|--------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| Mg        | 0,96 Wt %                      | 0,00 Wt %                            | 1,20 – 1,80 Wt %            |
| Al        | 95,30 Wt %                     | 35,35 Wt %                           | 90,70 – 94,70 Wt %          |
| Si        | 0,00 Wt %                      | 2,56 Wt %                            | < 0,50 Wt %                 |
| Ti        | 0,00 Wt %                      | 0,00 Wt %                            | < 0,15 Wt %                 |
| V         | 0,00 Wt %                      | 2,77 Wt %                            | -                           |
| Cr        | 232 ppm                        | 1,33 Wt %                            | < 0,1 Wt %                  |
| Mn        | 0,49 Wt %                      | 14,48 Wt %                           | 0,30 – 0,90 Wt %            |
| Fe        | 0,18 Wt %                      | 13,63 Wt %                           | < 0,50 Wt %                 |
| Co        | 44 ppm                         | 0,00 Wt %                            | -                           |
| Ni        | 0,00 Wt %                      | 0,25 Wt %                            | -                           |
| Cu        | 2,73 Wt %                      | 27,76 Wt %                           | 3,80 – 4,90 Wt %            |
| Zn        | 0,13 Wt %                      | 0,15 Wt %                            | < 0,25 Wt %                 |
| Nb        | 0,00 Wt %                      | 638 ppm                              | -                           |
| Mo        | 57 ppm                         | 0,44 Wt %                            | -                           |
| Ag        | 891 ppm                        | 0,64 Wt %                            | -                           |
| Sn        | 803 ppm                        | 0,36 Wt %                            | -                           |
| W         | 99 ppm                         | 0,22 Wt %                            | -                           |

Tabela 5.5: Influência da sujidade superficial nas quantificações da partícula de aço M50 e intervalos de especificação desta liga

| Elementos | Partícula de M50 (Limpa) | Partícula de M50 (Óleo + Cola) | Intervalos de Especificação |
|-----------|--------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| Mg        | 0,00 Wt %                | 0,00 Wt %                      | -                           |
| Al        | 90 ppm                   | 6 ppm                          | -                           |
| Si        | 142 ppm                  | 79 ppm                         | < 0,25 Wt %                 |
| Ti        | 7 ppm                    | 6 ppm                          | -                           |
| V         | 1,08 Wt %                | 0,78 Wt %                      | 0,90 – 1,10 Wt %            |
| Cr        | 3,94 Wt %                | 3,35 Wt %                      | 3,75 -4,25 Wt %             |
| Mn        | 0,29 Wt %                | 0,27 Wt %                      | < 0,35 Wt %                 |
| Fe        | 90,43 Wt %               | 90,04 Wt %                     | 87,92 – 90,58 Wt %          |
| Co        | 0,00 Wt %                | 0,00 Wt %                      | < 0,25 Wt %                 |
| Ni        | 35 ppm                   | 142 ppm                        | < 0,15 Wt %                 |
| Cu        | 40 ppm                   | 108 ppm                        | < 0,10 Wt %                 |
| Zn        | 26 ppm                   | 40 ppm                         | -                           |
| Nb        | 3 ppm                    | 5 ppm                          | -                           |
| Mo        | 4,22 Wt %                | 5,46 Wt %                      | 4,00 – 4,50 Wt %            |
| Ag        | 38 ppm                   | 639 ppm                        | -                           |
| Sn        | 27 ppm                   | 0,00 Wt %                      | -                           |
| W         | 0,00 Wt %                | 3 ppm                          | < 0,25 Wt %                 |

Tabela 5.6: Influência da sujidade superficial nas quantificações da partícula de cobre C17200 e intervalos de especificação desta liga

| Elementos | Partícula de C17200 (Limpa) | Partícula de C17200 (Óleo + Cola) | Intervalos de Especificação |
|-----------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| Mg        | 0,18 Wt %                   | 0,82 Wt %                         | -                           |
| Al        | 767 ppm                     | 497 ppm                           | -                           |
| Si        | 0,15 Wt %                   | 0,40 Wt %                         | -                           |
| Ti        | 236 ppm                     | 0,00 Wt %                         | -                           |
| V         | 18 ppm                      | 10 ppm                            | -                           |
| Cr        | 91 ppm                      | 157 ppm                           | -                           |
| Mn        | 634 ppm                     | 111 ppm                           | -                           |
| Fe        | 0,16 Wt %                   | 0,34 Wt %                         | Co + Ni + Fe $\leq$ 0,6 Wt% |
| Co        | 0,24 Wt %                   | 0,23 Wt %                         | Co + Ni $\geq$ 0,2 Wt %     |
| Ni        | 490 ppm                     | 778 ppm                           | -                           |
| Cu        | 98,06 Wt %                  | 96,41 Wt %                        | 97,00 – 99,80 Wt %          |
| Zn        | 0,15 Wt %                   | 0,00 Wt %                         | -                           |
| Nb        | 0,00 Wt %                   | 297 ppm                           | -                           |
| Mo        | 214 ppm                     | 804 ppm                           | -                           |
| Ag        | 0,33 Wt %                   | 0,73 Wt %                         | -                           |
| Sn        | 0,45 Wt %                   | 0,66 Wt %                         | -                           |
| W         | 344 ppm                     | 0,15 Wt %                         | -                           |

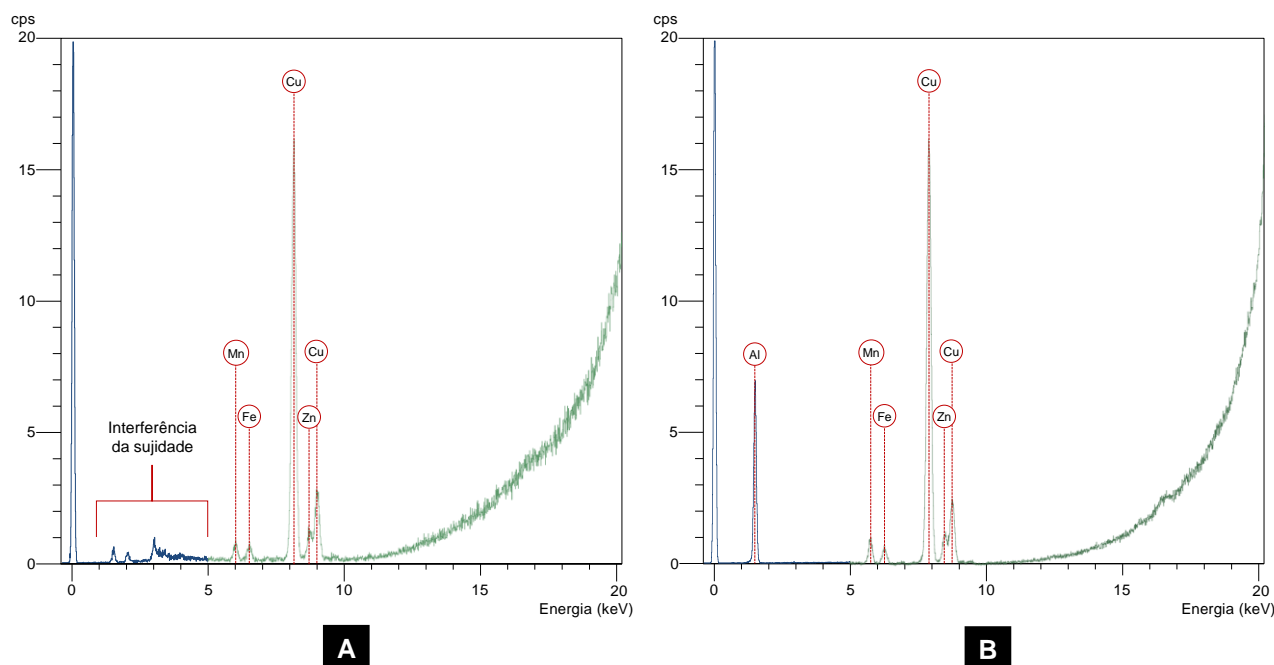
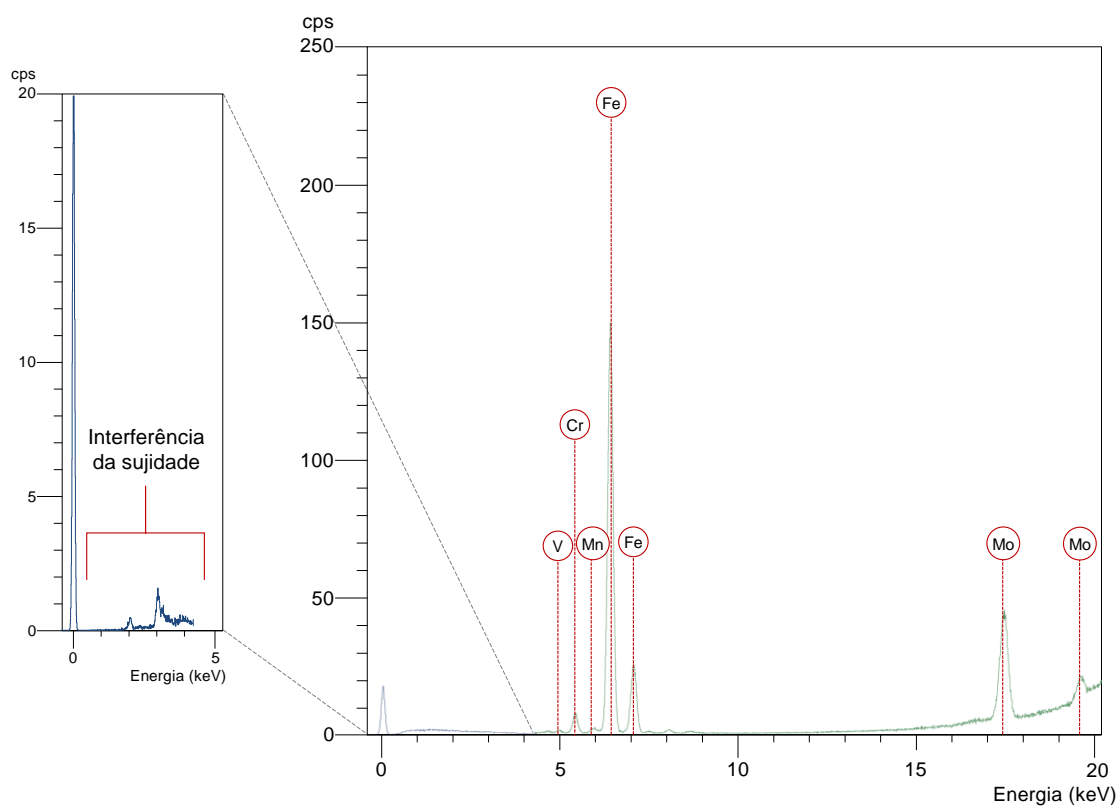
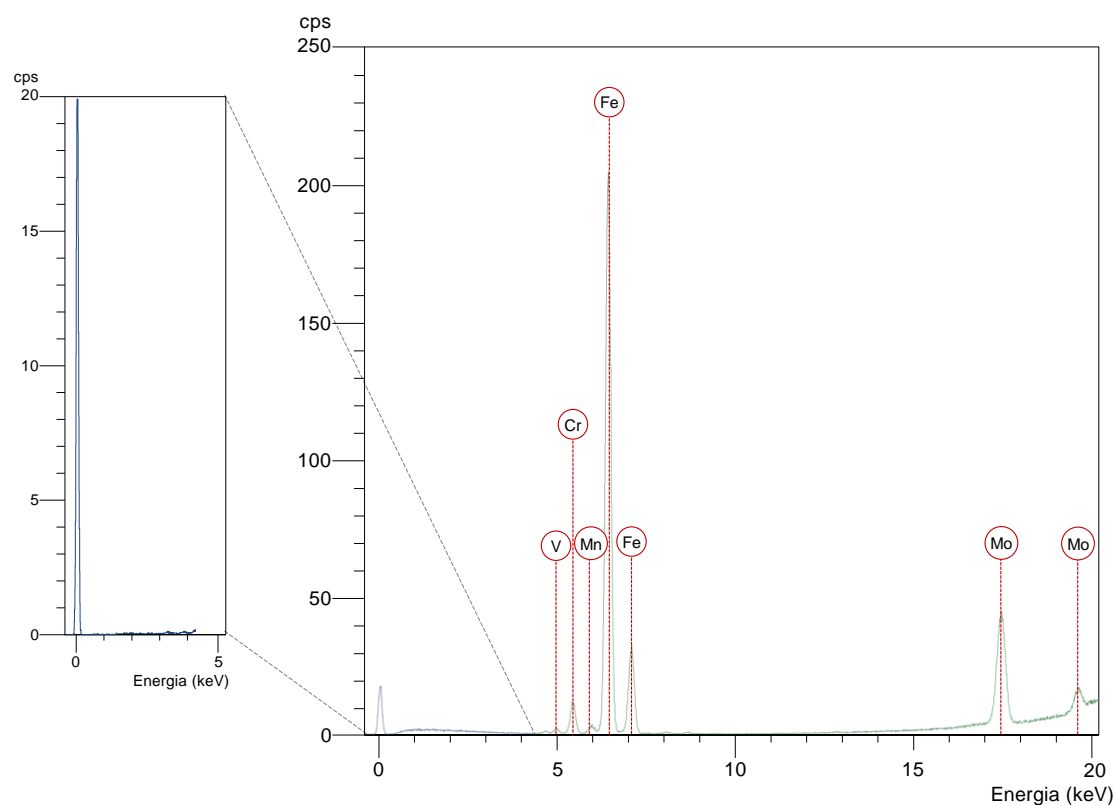


Figura 5.15: Influência da sujidade superficial nos picos característicos do alumínio Al2024-T3 : A - Partícula com óleo e cola; B- Partícula após limpeza com benzina. (Montagem dos perfis de Varrimento: *Very Light Elements* e *Medium Elements*. A diferente cor da linha do espectro indica a mudança de perfil de varrimento).

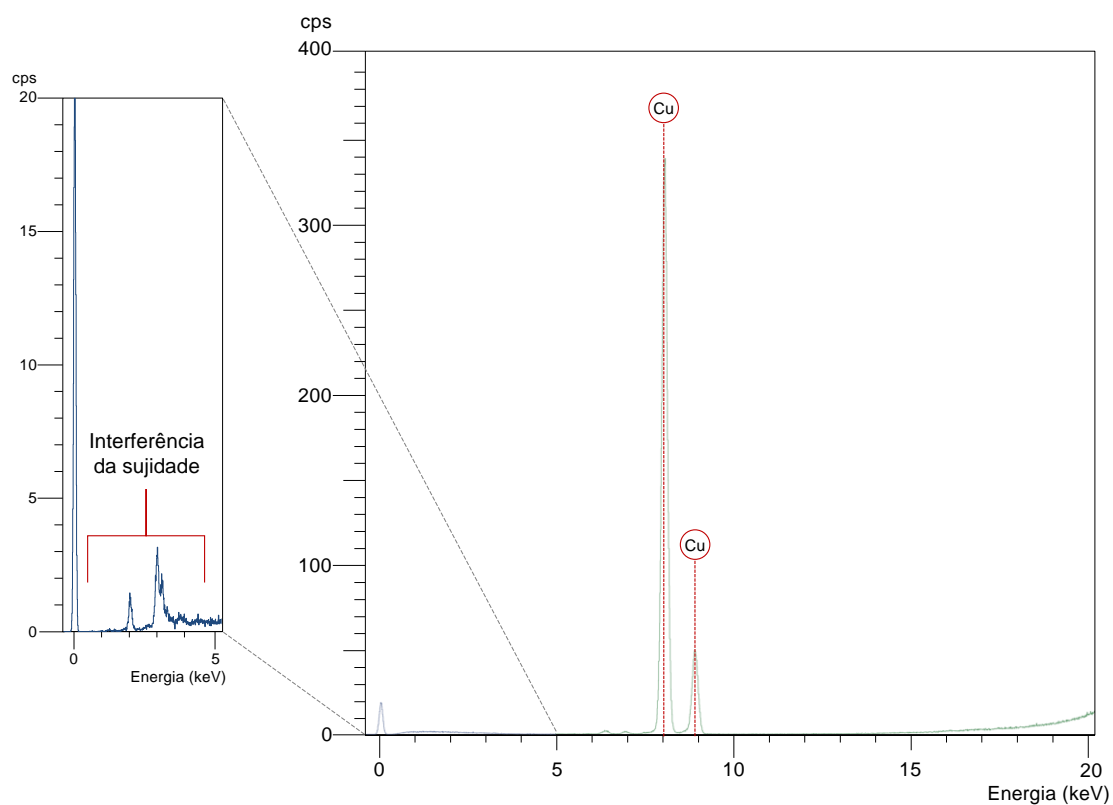


**A**

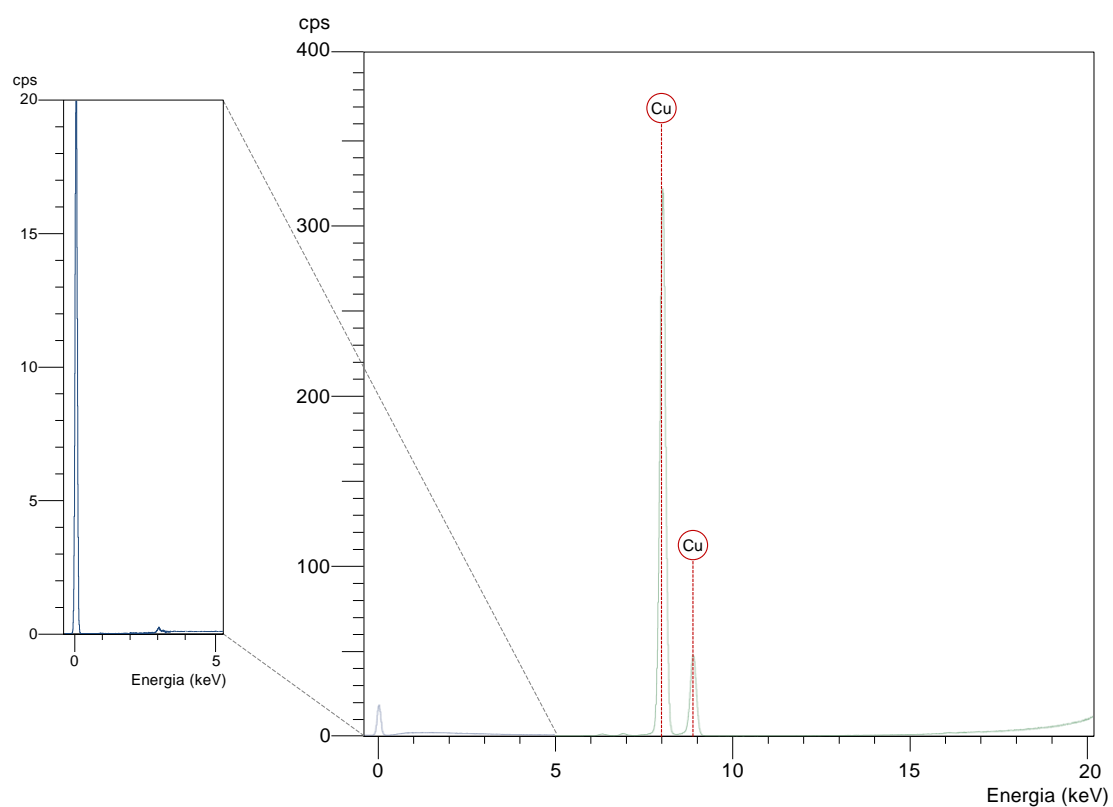


**B**

Figura 5.16: Influência da sujidade superficial nos picos característicos do aço M50 : A - Partícula com óleo e cola; B- Partícula após limpeza com benzina. (Montagem dos perfis de Varrimento: *Very Light Elements* e *Medium Elements*. A diferente cor da linha do espectro indica a mudança de perfil de varrimento).



A



B

Figura 5.17: Influência da sujidade superficial nos picos característicos do cobre C17200: A - Partícula com óleo e cola; B- Partícula após limpeza com benzina.(Montagem dos perfis de Varrimento: *Very Light Elements* e *Medium Elements*. A diferente cor da linha do espectro indica a mudança de perfil de varrimento).

### 5.5. Validação de Procedimentos a Implementar

O procedimento de validação desenhado pretende também minimizar causas-raiz atribuídas ao fator humano. Os analistas afetos à técnica de XRF no laboratório da TAP M&E, numa primeira fase, realizam a observação do espectro produzindo procurando aplicar algumas heurísticas relacionadas com a presença de determinados elementos químicos e comparação de alturas entre picos (Tabela 5.7). Estes indícios que o espectro fornece permitem a identificação de algumas ligas metálicas que, na segunda fase de observação dos valores de composição elementar de liga, possam estar ligeiramente fora de especificação.

A produção de uma tabela (Tabelas 5.8 a 5.10) com intervalos de especificação da composição químicas de ligas é apontada como uma vantagem por parte dos analistas afetos à técnica de XRF no laboratório da TAP M&E pois, permite visualizar as gamas de variação de cada elemento constituinte da liga e perceber, quando ocorrem resultados que não se enquadram em nenhuma liga, qual a liga mais próxima, tendo em conta o quão estreitos são os intervalos de especificação por elemento.

Tabela 5.7: Heurísticas conhecidas e aplicadas pelos analistas na observação dos espectros

| Identificação provável | Observação dos Espectros  |
|------------------------|---|
| M50                    | <ul style="list-style-type: none"> <li>→ O pico mais alto corresponde ao ferro.</li> <li>→ Presença de picos de vanádio, cromo e molibdénio.</li> <li>→ Altura idêntica dos picos de cromo e molibdénio.</li> </ul>         |
| M50 NIL                | <ul style="list-style-type: none"> <li>→ O pico mais alto corresponde ao ferro.</li> <li>→ Presença de picos de vanádio, cromo, níquel e molibdénio.</li> <li>→ Altura idêntica dos picos de cromo e molibdénio.</li> </ul> |
| 17-4 PH                | <ul style="list-style-type: none"> <li>→ O pico mais alto corresponde ao ferro.</li> <li>→ Presença de picos de cromo, níquel e cobre.</li> <li>→ Altura idêntica dos picos de níquel e cobre.</li> </ul>                   |
| E-Z20WC10              | <ul style="list-style-type: none"> <li>→ O pico mais alto corresponde ao ferro.</li> <li>→ Presença de pico expressivo de tungsténio.</li> </ul>  |
| TA6V                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>→ O pico mais alto corresponde ao titânio.</li> <li>→ Presença de picos de alumínio e vanádio.</li> </ul>  |
| UE9P                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>→ O pico mais alto corresponde ao cobre.</li> <li>→ Presença de pico expressivo de estanho.</li> </ul>   |
| AS7G06                 | <ul style="list-style-type: none"> <li>→ O pico mais alto corresponde ao alumínio.</li> <li>→ Presença de pico expressivo de silício.</li> </ul>  |
| Prata Pura             | <ul style="list-style-type: none"> <li>→ Único pico no espectro: prata</li> </ul>   |

A observação de resultados de análises XRF por parte de dois analistas físico-químicos é importante como medida de redundância que minimiza uma causa-raiz possível que é a identificação errónea de uma liga atribuída a uma incorreta leitura da tabela de composições químicas de ligas.

Tabela 5.8: Composição química de ligas metálicas presentes em motores (‡ - [78]; †- [79];). Limite mínimo de especificação com (-) significa que apenas está definido o limite máximo de especificação. Assim, o limite mínimo será, por definição, zero

| DESIGNAÇÃO DA LIGA |      | UE9P    | AS7G06  | TA6V          | AU2GN   | UAION BRONZO ALUMINUM (NC4) | INCO 718      | ALNICO 5 | Z3NCT25<br>Z6NCT25 | MARAGING 250  |
|--------------------|------|---------|---------|---------------|---------|-----------------------------|---------------|----------|--------------------|---------------|
| <b>Be</b>          | Min. |         | 400 ppm |               |         |                             |               |          |                    |               |
|                    | Máx. |         | 700 ppm |               |         |                             |               |          |                    |               |
| <b>B</b>           | Min. |         |         |               |         |                             | -             |          | 30 ppm             |               |
|                    | Máx. |         |         |               |         |                             | 60 ppm        |          | 100 ppm            |               |
| <b>C</b>           | Min. |         |         | -             |         |                             | -             |          | -                  | -             |
|                    | Máx. |         |         | 800 ppm       |         |                             | 800 ppm       |          | 800 ppm            | 300 ppm       |
| <b>N</b>           | Min. |         |         | -             |         |                             |               |          |                    |               |
|                    | Máx. |         |         | 500 ppm       |         |                             |               |          |                    |               |
| <b>O</b>           | Min. |         |         | -             |         |                             |               |          |                    |               |
|                    | Máx. |         |         | 0,20%         |         |                             |               |          |                    |               |
| <b>Mg</b>          | Min. |         | 0,40%   |               | 1,30%   |                             |               |          |                    |               |
|                    | Máx. |         | 0,70%   |               | 1,80%   |                             |               |          |                    |               |
| <b>Al</b>          | Min. |         | 90,78%  | 5,50%         | 92,50%  | 9,00%                       | 0,20%         | 8,00%    | -                  | 500 ppm       |
|                    | Máx. |         | 93,02%  | 6,75%         | 94,96%  | 11,00%                      | 0,80%         | 9,00%    | 0,35%              | 0,15%         |
| <b>Si</b>          | Min. |         | 6,50%   |               | -       | -                           | -             |          | -                  | -             |
|                    | Máx. |         | 7,50%   |               | 0,25%   | 0,25%                       | 0,35%         |          | 0,30%              | 0,10%         |
| <b>P</b>           | Min. | 300 ppm |         |               |         |                             | -             |          | -                  | -             |
|                    | Máx. | 0,35%   |         |               |         |                             | 150 ppm       |          | 200 ppm            | 100 ppm       |
| <b>S</b>           | Min. |         | 0,10%   |               |         |                             | -             |          | -                  | -             |
|                    | Máx. |         | 0,13%   |               |         |                             | 150 ppm       |          | 100 ppm            | 100 ppm       |
| <b>Ti</b>          | Min. |         | 400 ppm | 87,72%        | 400 ppm |                             | 0,65%         |          | 1,90%              | 0,30%         |
|                    | Máx. |         | 0,20%   | 91,00%        | 0,10%   |                             | 1,15%         |          | 2,35%              | 0,50%         |
| <b>V</b>           | Min. |         |         | 3,50%         |         |                             |               |          | 0,10%              |               |
|                    | Máx. |         |         | 4,50%         |         |                             |               |          | 0,50%              |               |
| <b>Cr</b>          | Min. |         |         |               |         |                             | 17,00%        |          | 13,50%             | -             |
|                    | Máx. |         |         |               |         |                             | 21,00%        |          | 16,00%             | 0,50%         |
| <b>Mn</b>          | Min. |         | -       |               |         | -                           | -             |          | -                  | -             |
|                    | Máx. |         | 0,10%   |               |         | 1,50%                       | 0,35%         |          | 0,35%              | 0,10%         |
| <b>Fe</b>          | Min. | -       | -       | -             | 0,90%   | 2,00%                       | 11,08%        | 44,00%   | 50,03%             | 65,40%        |
|                    | Máx. | 0,10%   | 0,20%   | 0,30%         | 1,30%   | 4,00%                       | 24,60%        | 53,00%   | 59,50%             | 71,05%        |
| <b>Co</b>          | Min. |         |         |               |         |                             | -             | 23,00%   | -                  | 7,00%         |
|                    | Máx. |         |         |               |         |                             | 1,00%         | 26,00%   | 1,00%              | 8,50%         |
| <b>Ni</b>          | Min. |         |         |               | 0,90%   | 4,00%                       | 50,00%        | 13,00%   | 24,00%             | 17,00%        |
|                    | Máx. |         |         |               | 1,20%   | 5,50%                       | 55,00%        | 16,00%   | 27,00%             | 19,00%        |
| <b>Cu</b>          | Min. | 89,85%  | -       |               | 1,90%   | 76,75%                      | -             | 3,00%    | -                  | -             |
|                    | Máx. | 92,97%  | 0,20%   |               | 2,70%   | 85,00%                      | 0,30%         | 4,00%    | 0,50%              | 0,50%         |
| <b>Zn</b>          | Min. | -       | -       |               |         | -                           |               |          |                    |               |
|                    | Máx. | 0,20%   | 0,10%   |               |         | 0,30%                       |               |          |                    |               |
| <b>Nb</b>          | Min. |         |         |               |         |                             | 4,75%         | -        |                    |               |
|                    | Máx. |         |         |               |         |                             | 5,50%         | 1,00%    |                    |               |
| <b>Mo</b>          | Min. |         |         |               |         |                             | 2,80%         |          | 1,00%              | 4,60%         |
|                    | Máx. |         |         |               |         |                             | 3,30%         |          | 1,50%              | 5,20%         |
| <b>Sn</b>          | Min. | 7,00%   |         |               |         | -                           |               |          |                    |               |
|                    | Máx. | 9,00%   |         |               |         | 0,20%                       |               |          |                    |               |
| <b>W</b>           | Min. |         |         |               |         |                             |               |          |                    |               |
|                    | Máx. |         |         |               |         |                             |               |          |                    |               |
| <b>Outros</b>      | Máx. | 0,50%   | 0,15%   | 0,40%         | 0,15%   | 0,50%                       |               |          |                    |               |
| REFERÊNCIA         |      | [†]     | [†]     | AMS 4911P [‡] | [†]     | AMS 4640H [‡]               | AMS 5596M [‡] | [†]      | AMS 5895E [‡]      | AMS 6512H [‡] |

Tabela 5.9: Composição química de ligas metálicas presentes em motores (continuação) (‡ - [78]; †- [79])

| DESIGNAÇÃO DA LIGA |      | AIISI 321     | 17-4 PH       | Z15CN17       | Z180CD W13 | JETHETE M152 (Z12CNDV12) | E-Z20WC10 (RBD MODIFIED) | M50 NIL       | AIISI 410     | M50           |
|--------------------|------|---------------|---------------|---------------|------------|--------------------------|--------------------------|---------------|---------------|---------------|
| <b>Be</b>          | Min. |               |               |               |            |                          |                          |               |               |               |
|                    | Máx. |               |               |               |            |                          |                          |               |               |               |
| <b>B</b>           | Min. |               |               |               |            |                          |                          |               |               |               |
|                    | Máx. |               |               |               |            |                          |                          |               |               |               |
| <b>C</b>           | Min. | -             | -             | 0,12%         |            | 800 ppm                  |                          | 0,11%         | -             | 0,77%         |
|                    | Máx. | 800 ppm       | 700 ppm       | 0,17%         |            | 0,15%                    |                          | 0,15%         | 0,15%         | 0,85%         |
| <b>N</b>           | Min. | -             |               | -             |            | 100 ppm                  |                          |               | -             |               |
|                    | Máx. | 0,10%         |               | 0,10%         |            | 500 ppm                  |                          |               | 800 ppm       |               |
| <b>O</b>           | Min. |               |               |               |            |                          |                          |               |               |               |
|                    | Máx. |               |               |               |            |                          |                          |               |               |               |
| <b>Mg</b>          | Min. |               |               |               |            |                          |                          |               |               |               |
|                    | Máx. |               |               |               |            |                          |                          |               |               |               |
| <b>Al</b>          | Min. |               |               |               |            |                          |                          |               | -             |               |
|                    | Máx. |               |               |               |            |                          |                          |               | 500 ppm       |               |
| <b>Si</b>          | Min. | 0,25%         | -             | 0,20%         |            | -                        | -                        | 0,10%         | -             | -             |
|                    | Máx. | 1,00%         | 1,00%         | 0,60%         |            | 0,35%                    | 0,35%                    | 0,25%         | 1,00%         | 0,25%         |
| <b>P</b>           | Min. | -             | -             | -             |            | -                        |                          | -             | -             | -             |
|                    | Máx. | 400 ppm       | 400 ppm       | 400 ppm       |            | 250 ppm                  |                          | 150 ppm       | 400 ppm       | 150 ppm       |
| <b>S</b>           | Min. | -             | -             | -             |            | -                        |                          | -             | -             | -             |
|                    | Máx. | 300 ppm       | 300 ppm       | 300 ppm       |            | 250 ppm                  |                          | 100 ppm       | 300 ppm       | 150 ppm       |
| <b>Ti</b>          | Min. | (5(C+N))      |               |               |            |                          |                          |               |               |               |
|                    | Máx. | 0,70%         |               |               |            |                          |                          |               |               |               |
| <b>V</b>           | Min. |               |               |               |            | 0,25%                    | 0,35%                    | 1,13%         |               | 0,90%         |
|                    | Máx. |               |               |               |            | 0,40%                    | 0,50%                    | 1,33%         |               | 1,10%         |
| <b>Cr</b>          | Min. | 17,00%        | 15,00%        | 15,50%        | 13,00%     | 11,00%                   | 2,75%                    | 4,00%         | 11,50%        | 3,75%         |
|                    | Máx. | 19,00%        | 17,50%        | 16,50%        |            | 12,50%                   | 3,25%                    | 4,25%         | 13,50%        | 4,25%         |
| <b>Mn</b>          | Min. | -             | -             | 0,30%         |            | 0,50%                    | 0,20%                    | 0,15%         | -             | -             |
|                    | Máx. | 2,00%         | 1,00%         | 0,80%         |            | 0,90%                    | 0,40%                    | 0,35%         | 1,00%         | 0,35%         |
| <b>Fe</b>          | Min. | 63,55%        | 69,41%        | 78,01%        | 84,00%     | 80,10%                   | 84,10%                   | 85,05%        | 82,35%        | 87,92%        |
|                    | Máx. | 73,75%        | 79,00%        | 81,88%        |            | 84,66%                   | 86,70%                   | 87,31%        | 88,50%        | 90,58%        |
| <b>Co</b>          | Min. |               |               |               |            |                          |                          | -             |               | -             |
|                    | Máx. |               |               |               |            |                          |                          | 0,25%         |               | 0,25%         |
| <b>Ni</b>          | Min. | 9,00%         | 3,00%         | 2,00%         |            | 2,00%                    | 0,50%                    | 3,20%         | -             | -             |
|                    | Máx. | 12,00%        | 5,00%         | 3,00%         |            | 3,00%                    | 0,90%                    | 3,60%         | 0,75%         | 0,15%         |
| <b>Cu</b>          | Min. | -             | 3,00%         | -             |            | -                        |                          | -             | -             | -             |
|                    | Máx. | 0,75%         | 5,00%         | 0,50%         |            | 0,50%                    |                          | 0,10%         | 0,50%         | 0,10%         |
| <b>Zn</b>          | Min. |               |               |               |            |                          |                          |               |               |               |
|                    | Máx. |               |               |               |            |                          |                          |               |               |               |
| <b>Nb</b>          | Min. |               | (5 X C)       |               |            |                          |                          |               |               |               |
|                    | Máx. |               | 0,45%         |               |            |                          |                          |               |               |               |
| <b>Mo</b>          | Min. | -             | -             | -             | 0,50%      | 1,50%                    |                          | 4,00%         | -             | 4,00%         |
|                    | Máx. | 0,75%         | 0,50%         | 0,25%         |            | 2,00%                    |                          | 4,50%         | 0,50%         | 4,50%         |
| <b>Sn</b>          | Min. |               |               |               |            |                          |                          |               | -             |               |
|                    | Máx. |               |               |               |            |                          |                          |               | 500 ppm       |               |
| <b>W</b>           | Min. |               |               |               | 0,50%      |                          | 9,50%                    | -             |               | -             |
|                    | Máx. |               |               |               |            |                          | 10,50%                   | 0,15%         |               | 0,25%         |
| <b>Outros</b>      |      | Máx.          |               |               |            |                          |                          |               |               |               |
| <b>REFERÊNCIA</b>  |      | AMS 5576K [‡] | AMS 5643V [‡] | AMS 5628F [‡] | [†]        | AMS 5719D [‡]            | [†]                      | AMS 6278E [‡] | AMS 5504M [‡] | AMS 6490H [‡] |

Tabela 5.10: Composição química de ligas metálicas presentes em motores (continuação) (‡ - [78]; † - [79])

| DESIGNAÇÃO DA LIGA |      | 35NCD16 | 30NCD16 | AISI 9310     | 40CDV12 | AISI 9315     | 30CD12  | AISI 4340     | AISI 52100    | VASCOJET 90 (15CDV6) |
|--------------------|------|---------|---------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|---------------|----------------------|
| <b>Be</b>          | Min. |         |         |               |         |               |         |               |               |                      |
|                    | Máx. |         |         |               |         |               |         |               |               |                      |
| <b>B</b>           | Min. |         |         | -             |         |               |         |               |               |                      |
|                    | Máx. |         |         | 10 ppm        |         |               |         |               |               |                      |
| <b>C</b>           | Min. | 0,32%   | 0,25%   | 700 ppm       | 0,35%   | 0,11%         | 0,28%   | 0,38%         | 0,93%         | 0,12%                |
|                    | Máx. | 0,39%   | 0,35%   | 0,13%         | 0,43%   | 0,17%         | 0,35%   | 0,43%         | 1,05%         | 0,18%                |
| <b>N</b>           | Min. |         |         |               |         |               |         |               |               |                      |
|                    | Máx. |         |         |               |         |               |         |               |               |                      |
| <b>O</b>           | Min. |         |         |               |         |               |         |               | -             |                      |
|                    | Máx. |         |         |               |         |               |         |               | 15 ppm        |                      |
| <b>Mg</b>          | Min. |         |         |               |         |               |         |               |               |                      |
|                    | Máx. |         |         |               |         |               |         |               |               |                      |
| <b>Al</b>          | Min. |         |         |               |         |               |         |               | -             |                      |
|                    | Máx. |         |         |               |         |               |         |               | 500 ppm       |                      |
| <b>Si</b>          | Min. | 0,10%   | 0,10%   | 0,15%         | -       | 0,15%         | 0,10%   | 0,15%         | 0,15%         | -                    |
|                    | Máx. | 0,40%   | 0,40%   | 0,35%         | 0,40%   | 0,35%         | 0,40%   | 0,35%         | 0,35%         | 0,20%                |
| <b>P</b>           | Min. | -       | -       | -             | -       | -             | -       | -             | -             | -                    |
|                    | Máx. | 300 ppm | 300 ppm | 150 ppm       | 250 ppm | 250 ppm       | 350 ppm | 100 ppm       | 250 ppm       | 200 ppm              |
| <b>S</b>           | Min. | -       | -       | -             | -       | -             | -       | -             | -             | -                    |
|                    | Máx. | 250 ppm | 250 ppm | 150 ppm       | 350 ppm | 250 ppm       | 350 ppm | 100 ppm       | 150 ppm       | 150 ppm              |
| <b>Ti</b>          | Min. |         |         |               |         |               |         |               |               |                      |
|                    | Máx. |         |         |               |         |               |         |               |               |                      |
| <b>V</b>           | Min. |         |         |               | 0,15%   |               |         |               |               | 0,20%                |
|                    | Máx. |         |         |               | 0,25%   |               |         |               |               | 0,30%                |
| <b>Cr</b>          | Min. | 1,60%   | 1,20%   | 1,00%         | 3,00%   | 1,00%         | 2,80%   | 0,70%         | 1,35%         | 0,25%                |
|                    | Máx. | 2,00%   | 1,50%   | 1,40%         | 3,50%   | 1,40%         | 3,30%   | 0,90%         | 1,60%         | 1,50%                |
| <b>Mn</b>          | Min. | 0,50%   | 0,20%   | 0,40%         | 0,40%   | 0,40%         | 0,40%   | 0,65%         | 0,25%         | 800 ppm              |
|                    | Máx. | 0,80%   | 0,55%   | 0,70%         | 0,70%   | 0,70%         | 0,70%   | 0,90%         | 0,45%         | 1,10%                |
| <b>Fe</b>          | Min. | 91,81%  | 92,25%  | 93,39%        | 93,56%  | 93,33%        | 94,68%  | 94,75%        | 95,81%        | 95,69%               |
|                    | Máx. | 93,63%  | 94,15%  | 95,30%        | 95,30%  | 95,66%        | 96,12%  | 96,27%        | 97,32%        | 98,55%               |
| <b>Co</b>          | Min. |         |         |               |         |               |         |               |               |                      |
|                    | Máx. |         |         |               |         |               |         |               |               |                      |
| <b>Ni</b>          | Min. | 3,60%   | 3,70%   | 3,00%         |         | 3,00%         |         | 1,65%         | -             |                      |
|                    | Máx. | 4,10%   | 4,30%   | 3,50%         |         | 3,50%         |         | 2,00%         | 0,25%         |                      |
| <b>Cu</b>          | Min. |         |         | -             |         | -             |         | -             | -             |                      |
|                    | Máx. |         |         | 0,35%         |         | 0,35%         |         | 0,35%         | 0,30%         |                      |
| <b>Zn</b>          | Min. |         |         |               |         |               |         |               |               |                      |
|                    | Máx. |         |         |               |         |               |         |               |               |                      |
| <b>Nb</b>          | Min. |         |         |               |         |               |         |               |               |                      |
|                    | Máx. |         |         |               |         |               |         |               |               |                      |
| <b>Mo</b>          | Min. | 0,25%   | 0,40%   | 800 ppm       | 0,80%   | 800 ppm       | 0,30%   | 0,20%         | -             | 0,80%                |
|                    | Máx. | 0,45%   | 0,60%   | 0,15%         | 1,10%   | 0,15%         | 0,50%   | 0,30%         | 0,10%         | 1,00%                |
| <b>Sn</b>          | Min. |         |         |               |         |               |         |               |               |                      |
|                    | Máx. |         |         |               |         |               |         |               |               |                      |
| <b>W</b>           | Min. |         |         |               |         |               |         |               |               |                      |
|                    | Máx. |         |         |               |         |               |         |               |               |                      |
| <b>Outros</b>      |      | Máx.    |         |               |         |               |         |               |               |                      |
| <b>REFERÊNCIA</b>  |      | [†]     | [†]     | AMS 6265P [‡] | [†]     | AMS 6263M [‡] | [†]     | AMS 6454E [‡] | AMS 6440S [‡] | [†]                  |



Na validação do novo procedimento, foram analisadas 11 partículas (Figura 5.18). Trata-se de partículas reais e, portanto, tendo estado sujeitas a fenômenos de interação de superfícies, exibem superfícies rugosas e formas aleatórias. Conhece-se a liga de todas as partículas. A identificação da liga de 4 partículas (as correspondentes à AISI 52100, AISI 321, Prata e 17-4 PH) fez-se recorrendo a análise de SEM-EDS, num laboratório externo. As quantificações produzidas segundo o novo procedimento e aquele que se encontra em vigor encontram-se no Apêndice C. Recorda-se que, os procedimentos referidos se distinguem em:

Procedimento em vigor:

- Método Oxford *Metals Majors + Traces*
- Porta-amostras + fita J-Lar (Figura 4.3 A – página 34)

Novo Procedimento:

- Seleção do Método TOP ou TOP\* pelos diagramas de decisão (Figuras 5.13 e 5.14 - páginas 57 e 57)
- Novo porta-amostras (sem fita J-Lar) (Figura 4.3 B – página 30)

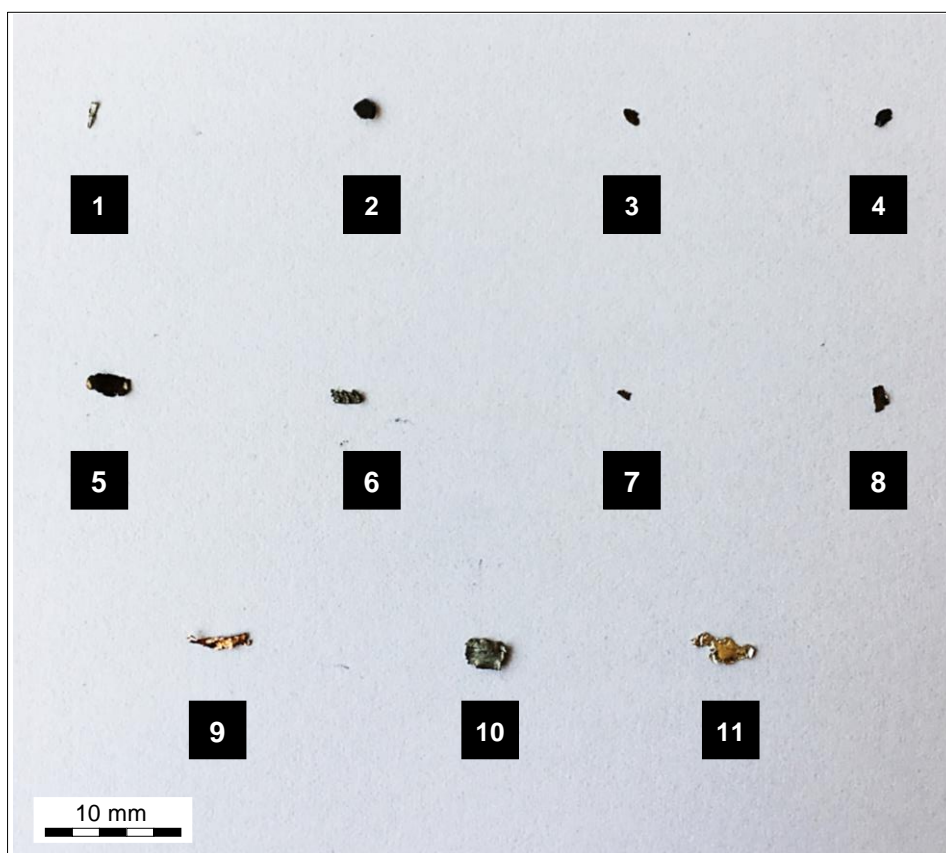


Figura 5.18: Fotografias das partículas utilizadas na validação do novo procedimento: 1- AISI 321; 2- AISI 410; 3- AISI 9315; 4- AISI 52100; 5- M50; 6- 17-4 PH; 7- JETHETE M152; 8- INCO 718; 9- C11000; 10- AS7G06; 11- Prata.

O teste cego, elaborado com base nas quantificações pelos diferentes procedimentos e aplicado aos analistas físico-químicos, produziu os resultados explicitados na Figura 5.19. Note-se que, quando referido “identificada como similar” significa que o analista observa a maioria dos analitos marcadores, dentro de especificação, mas poderão existir analitos (marcadores e não) muito distantes do intervalo de especificação. Quando referido “não identificado” significa que a composição química não correspondeu a nenhuma das ligas metálicas de motor.

Como atestado pela Figura 5.19, as ações de melhoria propostas têm efetivamente um efeito, em termos qualitativos, positivo. Como já discutido, noutras secções deste capítulo, a não utilização da fita J-Lar® e os novos métodos semi-quantitativos afetam positivamente as identificações das ligas das partículas. A especificação de intervalos de concentração de analitos permite alargar o leque de identificações a outras ligas até então, raramente ou nunca identificadas, no entanto levantou algumas questões durante o teste cego efetuado pelos analistas.

Verificou-se que, embora identificadas, por algum procedimento, as ligas 52100 e AISI 9315 nas partículas analisadas, os analistas reportam a semelhança que existe entre a composição química destas duas ligas, com intervalos de especificação de analitos marcadores que se intersectam, e acrescentam uma terceira: VASCOJET90 (15CDV6). O mesmo se verifica no caso das partículas de AISI 321 e 17-4PH. É referido pelos analistas colaboradores com este estudo que se consegue com precisão escolher entre ligas semelhantes a que é efetivamente atribuída à partícula se se souber em que parte do motor, qual o detetor, de onde foi recolhida a partícula. Apesar disto, as dúvidas manter-se-iam caso a partícula tivesse sido recolhida no *Master Chip Detector*. Este detetor como não se encontra atribuído a uma zona específica do motor já que, por ele circula todo o óleo de lubrificação do motor, o critério de ponto de recolha da partícula não pode ser aplicado. Neste caso, uma análise microscópica da partícula com estudo tribológico, permite perceber se a partícula provém de uma engrenagem da caixa de acessórios, do *oil distributor* ou de um rolamento e, com base nisto, e munidos da composição química da partícula, refinar a identificação da liga: neste exemplo concreto, seriam, respetivamente, as ligas AISI 9315, VASCOJET90 e AISI52100. Esta distinção é também importante para avaliar se um motor deve parar no imediato ou ainda pode realizar mais ciclos. Os rolamentos são um componente crítico e muito vigiado e, quando comprometidos, podem emitir partículas de AISI 52100, M50, M50 NIL e até 17-4PH. Deve-se, no entanto, referir que existem outros indicadores, nomeadamente, níveis elevados de consumo de óleo, que associados a produção de partículas, indiciam comprometimento de rolamentos. Não obstante, a identificação levada a cabo no laboratório deve ser o mais unívoca possível, idealmente, identificação de apenas uma liga por partícula, uma vez que estas são remetidas ao laboratório com o desiderato de confirmar suspeitas de componentes comprometidos.

Na identificação da partícula de alumínio Al2024-T3 verificou-se também a semelhança de ligas já comentada relativamente aos aços: a partícula em causa foi identificada como Al2024-T3 e como AU2GN. No entanto, este caso não gera grande confusão pois a partícula de Al2024-T3 foi maquinada de propósito para os trabalhos desta dissertação e, portanto, em caso de partícula real, de motor, seria identificada como AU2GN. Analisando a tabela de composições químicas de ligas, não se levantam grandes questões de dupla identificação nas ligas de alumínio e, até mesmo de cobre que dela constam pois, além de serem poucas (menor probabilidade de dupla identificação), têm percentagens de analitos marcadores distantes o suficiente para não redundar na identificação dessas ligas.

Com as questões levantadas durante esta fase de validação e identificação das ligas, é possível inferir que a técnica XRF não fornece informação suficiente para que se consiga distinguir entre ligas com a mesma composição química, mas sujeitas a tratamentos térmicos de endurecimento com o objetivo de alterar as suas propriedades mecânicas. Esta situação acontece no caso das ligas de motor Z6NCT25 e Z3NCT25: ambas as ligas têm a mesma composição química, mas a última sofre um tratamento térmico de endurecimento [86]. Para se distinguirem, teriam que se observar as microestruturas (grão) da matriz metálica ao microscópio eletrónico: na liga submetida a tratamento térmico (Z3NCT25) verificar-se-ia a formação de precipitados de elementos de liga (cromo, níquel) pequenos e dispersos na matriz de ferro, em comparação com a liga não sujeita a tratamento térmico de endurecimento (Z6NCT25).

Em termos quantitativos, e considerando o grupo das 11 partículas analisadas em contexto de validação, observa-se que, quando se aplica o novo procedimento, a quota de identificações mais do que triplicou. Adicionalmente, não se verificou nenhuma “não identificação”, seguindo o novo procedimento de análise de partículas (Figura 5.20).

Em resumo, as ações de melhoria estudadas como previsto, melhoram a identificação das ligas metálicas das partículas analisadas e devem ser implementadas e inscritas no manual de procedimentos do ensaio de XRF para apuramento da composição química de partículas metálicas. Além disto, e aliado à nova tabela de composição química de ligas (com intervalos de especificação) permite a identificação de ligas, até então não identificadas, principalmente ligas de alumínio, devido ao bloqueio da fluorescência dos elementos leves por parte da fita J-Lar® e, prata: não considerada como analito no método utilizado nas análises XRF (método de referência).

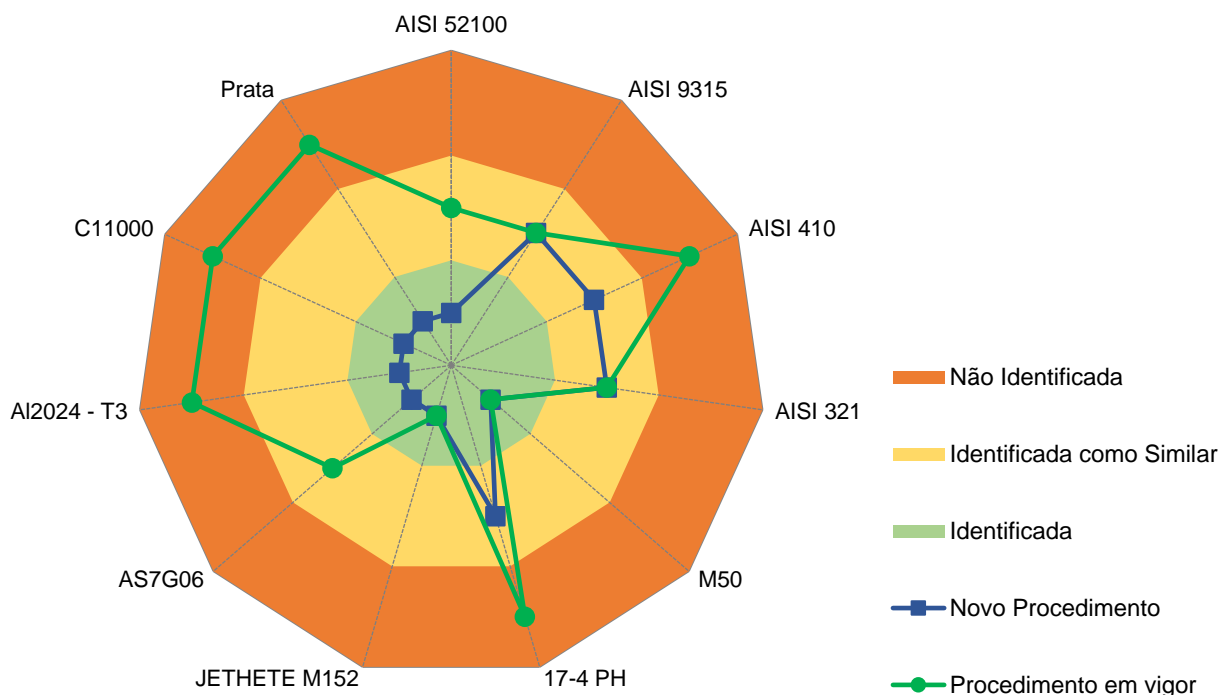


Figura 5.19: Identificações das ligas metálicas das partículas testadas.

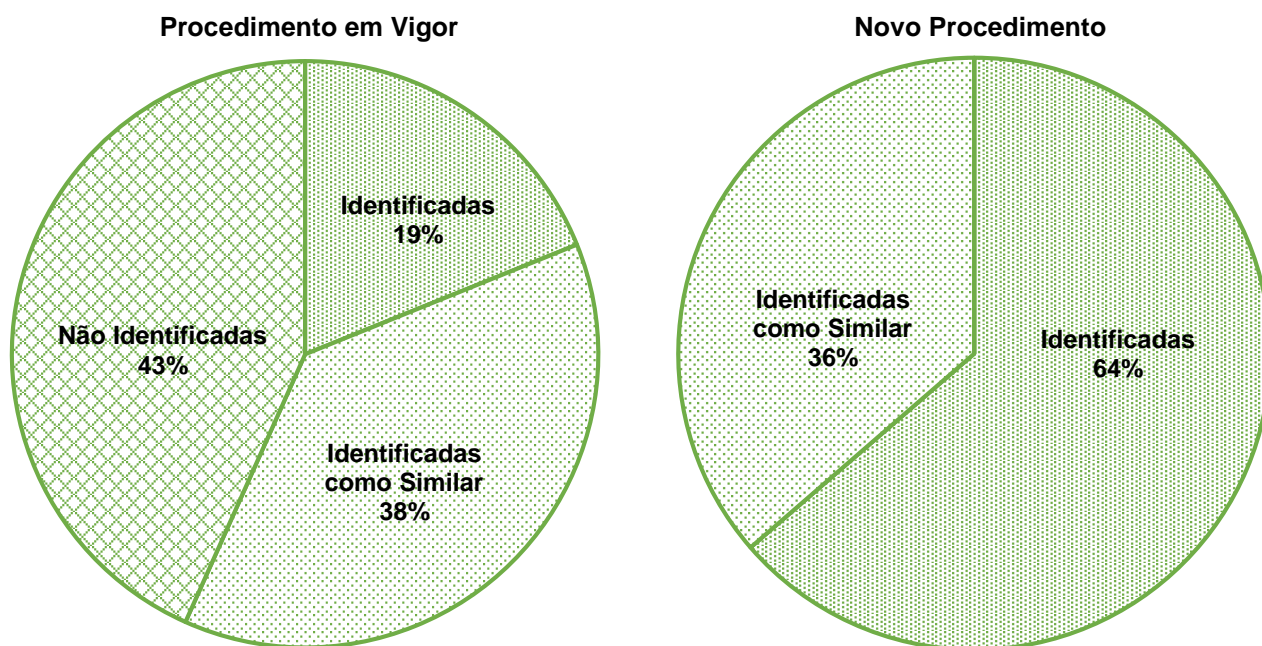


Figura 5.20: Resultados da análise das partículas pelo procedimento em vigor e pelo novo procedimento.

## 5.6. Apuramento da Composição Química de Partículas Reais por SEM-EDS

As partículas das ligas AISI 52100, AISI 321, Prata e 17-4 PH utilizadas em contexto de validação de procedimentos tiveram a sua liga identificada através de uma análise pontual por SEM-EDS (Figura 5.21). Idealmente, esta análise pontual deveria ter sido repetida para vários pontos da mesma partícula e a composição apurada pela média das frações mássicas para cada analito.

Na seleção dos pontos para análise deverá procurar-se, na imagem de microscópio, áreas planas da partícula para que não ocorra a blindagem da radiação característica emitida e, zonas “claras”: as zonas mais escuras, em ligas de cobre e ferro, correspondem a elementos leves associados a sujidade (óleo ou cola da

fita usada para as fixar no cartão de partículas) que está na superfície da partícula. Tal como na técnica XRF, em SEM-EDS é aconselhável a limpeza das partículas com o solvente apolar e ultrassons por forma a que se tenha toda a superfície da partícula disponível para análise e, que essa seja representativa do *bulk* da partícula. A leitura da camada mais superficial da amostra deve-se à utilização, na técnica de SEM-EDS, de um o feixe de eletrões que tem menor poder penetrativo, quando comparado com a radiação X utilizada nas técnicas de XRF ou  $\mu$ -XRF.

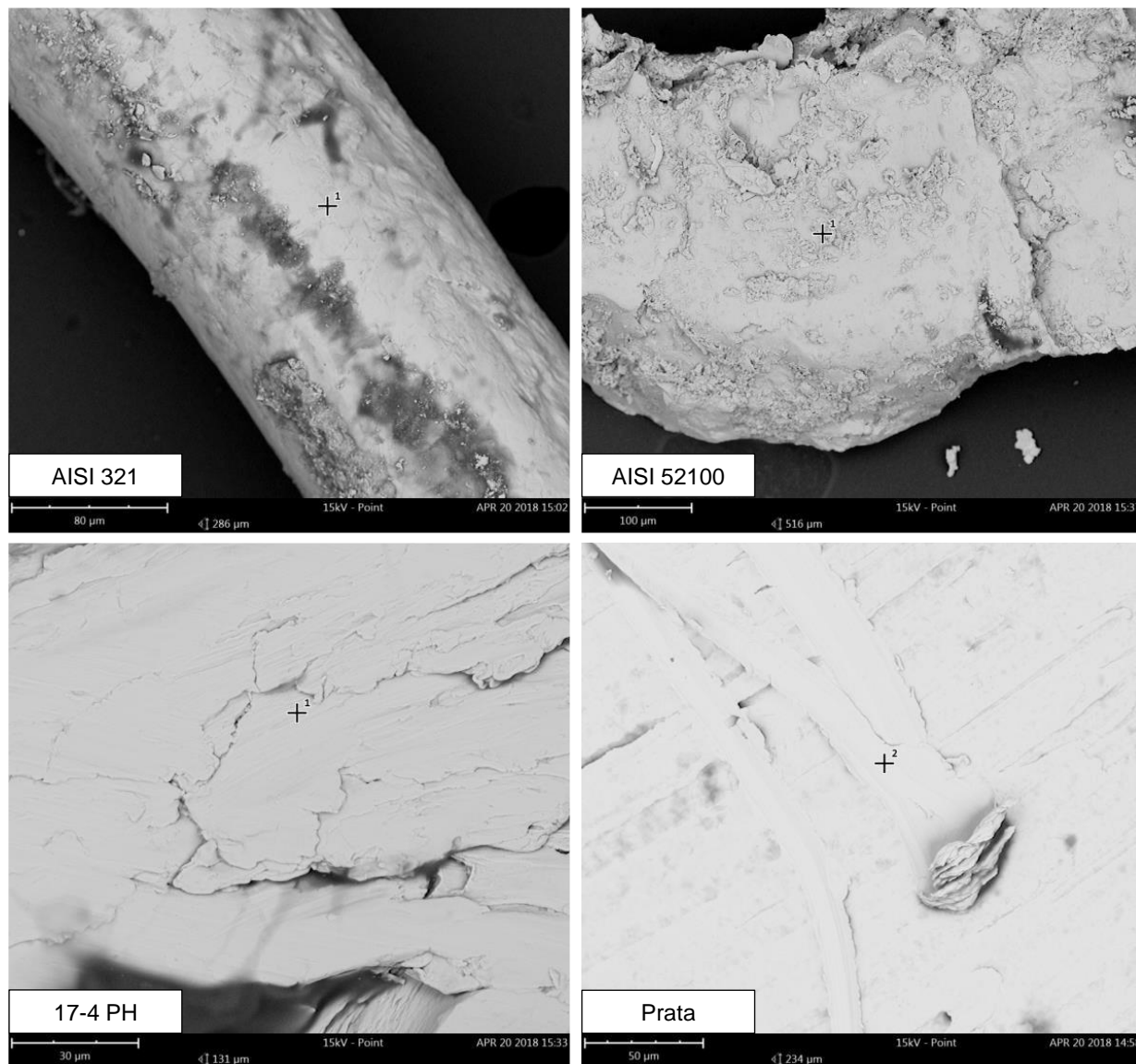


Figura 5.21: Imagem de microscopia eletrónica das partículas reais e marcação da análise pontual.

Os espectros obtidos (Figura 5.22) e as quantificações elementares (Tabela 5.11) destas partículas reais foram comparados com os resultados fornecidos pelo espectrómetro EDXRF (Figura 5.23 e Tabela 5.11, respetivamente).

Na técnica SEM-EDS é possível ajustar a desconvolução dos picos característicos em tempo real e, portanto, as quantificações elementares só se efetuaram para os elementos com picos no espectro. Em geral, nas 4 partículas analisadas, estes elementos corresponderam à totalidade dos analitos marcadores de cada liga, excetua-se a liga AISI 52100 em que falta a quantificação do analito marcador manganês. Embora não se tenha o valor de fração mássica do manganês, observando os restantes analitos marcadores e sendo conhecido o detetor de limalhas onde foi recolhida esta partícula, foi possível a identificação da liga (AISI 52100).

A principal diferença entre os espectros obtidos por SEM-EDS e XRF consiste nas linhas características utilizadas nas quantificações elementares. Neste ponto a técnica XRF tem vantagem: utiliza as linhas K

mesmo de elementos mais pesados (e.g. prata). Na técnica SEM-EDS isto não é possível porque iria exigir maiores tensões aplicadas, maior bombardeamento da amostra com eletrões o que pode, por efeito da temperatura que se gera, alterar a amostra (microfissuras, por exemplo). A quantificação de elementos pesados por SEM-EDS acaba, assim, por estar obrigada à leitura de linhas L ou M e, estas podem realizar *overlap* com as linhas características K de elementos leves, caso também estejam presentes. No caso das partículas estudadas, a prata analisada é pura (>99,99%) e, destarte, a sua fração mássica obtida pela leitura da linha K $\alpha$  (XRF) ou L $\alpha$  (SEM-EDS) não difere grandemente: pela técnica XRF o resultado foi de 97,63 Wt % e, pela técnica SEM-EDS, 99,23 Wt %.

Comparando a análise das linhas características K dos elementos médios (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu), por ambas as técnicas, facilmente se repara na maior definição dos picos característicos destes elementos nos espectros produzidos pelo SEM-EDS (Figura 5.22). A diferença mais evidente está patente nos espectros da partícula de 17-4 PH. Sabendo que a análise desta partícula no perfil de varrimento “*Medium Elements*” demorou 60 segundos, facilmente concluímos que o total de contagens, estimado no máximo em 240 (Figura 5.23), é muito inferior ao total de contagens registado (228.472) pela técnica SEM-EDS. A instrumentação ótica e os detetores *state-of-the-art* utilizados nos equipamentos de SEM-EDS são os responsáveis pelo grande número de contagens e definição dos picos.

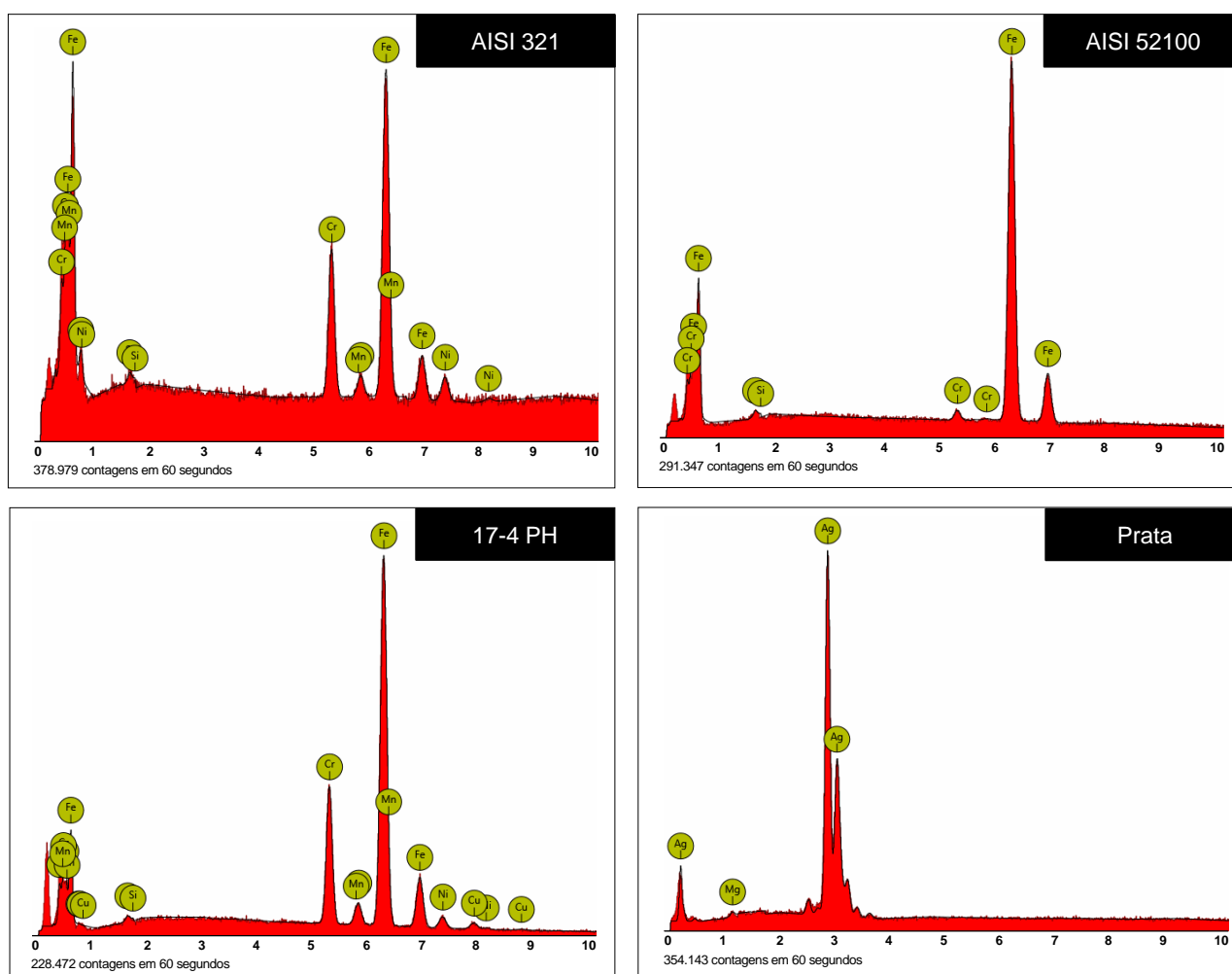


Figura 5.22: Espectros resultantes da análise das partículas reais por SEM-EDS.

As diferenças nos espectros e, principalmente, a definição dos picos manifesta-se nas quantificações elementares. Na Tabela 5.11, são comparadas as quantificações elementares obtidas pelas técnicas analíticas SEM-EDS e XRF. As análises por SEM-EDS forneceram composições químicas compatíveis com ligas utilizadas em motores de avião, facultando a identificação das ligas das partículas analisada. A mesma análise foi levada a cabo no espectrómetro EDXRF, resultando na identificação conclusiva da liga AISI 52100 e da prata pura. As restantes ligas, AISI 321 e 17-4 PH, foram identificadas como similares devido à existência de analitos marcadores longe dos seus limites de especificação.



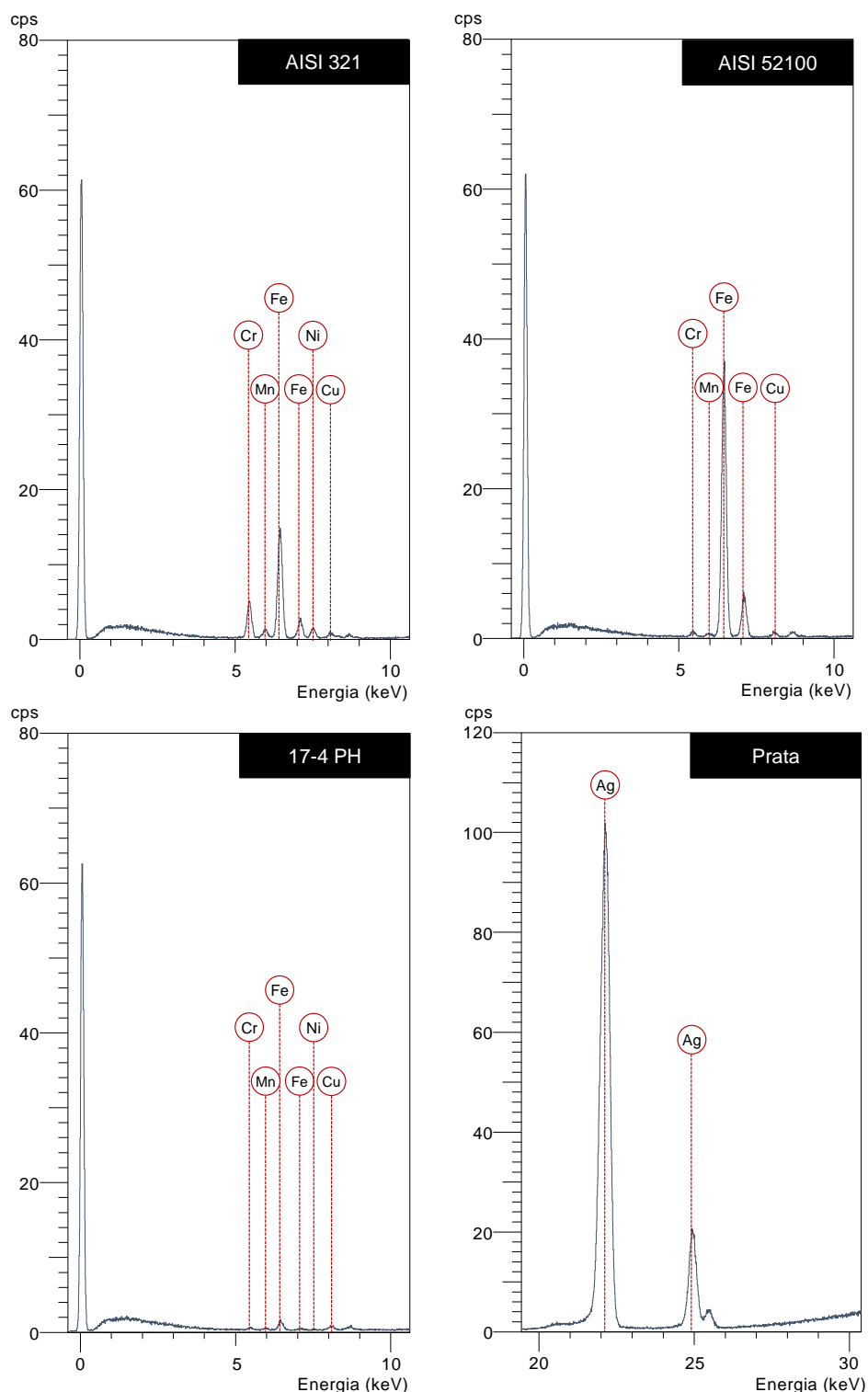


Figura 5.23: Espectros resultantes da análise das partículas reais por XRF clássico.

Como se vê, mesmo numa amostra reduzida (4 partículas) já se verifica alguma incerteza em metade das identificações realizadas. A não quantificação dentro de especificação de alguns analitos marcadores e a subjetividade intrínseca às identificações similares, são consequência dos problemas identificados nos espectros, afinal, as quantificações decorrem deles.

Assim sendo, a técnica analítica SEM-EDS demonstra uma maior adequabilidade à tarefa de identificação de ligas em partículas de motores que o XRF clássico. Esta observação é compatível com a maior resolução espacial do SEM-EDS, a utilização de mecanismos óticos que favorecem a intensidade da radiação incidente e, por conseguinte, da radiação emitida pela partícula, resultando num maior número de contagens, maior definição do espectro e quantificações mais exatas.

Tabela 5.11: Comparação das quantificações resultantes das análises por SEM-EDS e XRF das partículas reais utilizadas na validação do novo procedimento. Os valores associados ao método XRF foram obtidos pelo melhor procedimento validado.

| Analitos Marcadores | AISI 321   |            |                    | AISI 52100 |            |                    | 17-4 PH    |            |                    |
|---------------------|------------|------------|--------------------|------------|------------|--------------------|------------|------------|--------------------|
|                     | SEM/EDS    | XRF        | Especificação      | SEM/EDS    | XRF        | Especificação      | SEM/EDS    | XRF        | Especificação      |
| Si                  | 0,53 Wt %  | 63 ppm     | 0,25 – 1,00 Wt %   | 0,43 Wt %  | 0 Wt %     | 0,15 – 0,35 Wt %   | -          | -          | -                  |
| Cr                  | 17,83 Wt % | 18,18 Wt % | 17,00 – 19,00 Wt % | 1,36 Wt %  | 1,38 Wt %  | 1,35 – 1,60 Wt %   | 15,38 Wt % | 15,32 Wt % | 15,50 – 17,50 Wt % |
| Mn                  | -          | -          | -                  | -          | 0,40 Wt %  | 0,25 – 0,45 Wt %   | -          | -          | -                  |
| Fe                  | 72,25 Wt % | 79,90 Wt % | 63,55 – 73,75 Wt % | 98,21 Wt % | 97,87 Wt % | 95,81 – 97,32 Wt % | 76,44 Wt % | 77,86 Wt % | 69,41 – 79,00 Wt % |
| Ni                  | 8,82 Wt %  | 0,16 Wt %  | 9,00 – 12,00 Wt %  | -          | -          | -                  | 3,88 Wt %  | 0,13 Wt %  | 3,00 – 5,00 Wt %   |
| Cu                  | -          | -          | -                  | -          | -          | -                  | 3,08 Wt %  | 0,52 Wt %  | 3,00 – 5,00 Wt %   |

A substituição da técnica XRF clássico pelo SEM-EDS na análise de partículas de motor deve ser apreciada. Neste âmbito, uma hipótese é o envio das partículas de motor para análise num laboratório externo. Contudo, isto levanta algumas questões como:

- 1) O tempo decorrido entre o envio e o resultado da análise pode resultar em respostas de manutenção mais demoradas, imobilizações (*Aircraft On Ground*).
- 2) Uma análise SEM-EDS realizada por um laboratório externo pode originar resultados que não se enquadram no contexto da manutenção de motores, i.e., a análise pode não estar otimizada para a identificação de ligas metálicas de motor e/ou ser realizada por analistas que, desconhecendo o contexto e histórico de manutenção, não se reportem a estes na seleção dos pontos de análise e resultados obtidos.

Outra hipótese é a aquisição de um aparelho de SEM-EDS para o laboratório Físico-Químico da TAP M&E, substituindo o espectrómetro de XRF ED2000 da *Oxford Instruments* que lá se encontra instalado. Esta hipótese é economicamente viável: um aparelho de SEM-EDS encontra-se orçado em 80 mil euros, investimento que fica totalmente pago se se evitar apenas uma *Unscheduled Engine Removal* devida a não se conseguir determinar a proveniência de partículas cuja liga metálica não se identifica. Note-se que o custo da remoção não programada de um motor tem um custo associado de 1 milhão e quinhentos mil euros.

Em suma, o investimento na substituição da técnica analítica atualmente utilizada (XRF clássico) na identificação das ligas metálicas de partículas de motores permitiria uma redução dos custos com remoções do motor não programadas e, o eventual retorno líquido proveniente da venda de serviços de análises ao exterior, rentabilizando assim a técnica de ponta que é o SEM-EDS.

### 5.7. Calibração e Limpeza da Janela de Berílio pelo Operador

Como o título desta subsecção sugere, existem tarefas que, não estando diretamente implicadas na análise de partículas e na averiguação da sua composição química, não devem ser ignoradas, umas, para que não se assista à quantificação errada dos elementos das ligas, provocada pela não calibração da eletrónica do espectrómetro (programação) e, outras, para que não se deteriore a própria instrumentação do equipamento (*hardware*).

Com a utilização, é normal verificar-se uma alteração no desempenho do aparelho, por exemplo, deslocamento das linhas características para outras energias (Figura 5.24) e gamas de energia onde não se registam contagens/leituras. Estes eventos comprometem a correta identificação da liga metálica.

As alterações de desempenho do aparelho constituem uma das causas-raiz, para problemas na identificação das ligas das partículas, e são reversíveis pela calibração periódica (Figura 5.24) do aparelho, particularmente, da sua componente eletrónica (amplificador e *Multi-Channel Analyser*). Para a calibração é necessário um PPCS (*Peak Position Check Standard*) que, normalmente, é um MES (*Multi-Element Sample*). O MES (Figura 5.25) fornecido pelo fabricante consiste numa amálgama de silício, cálcio, titânio, zinco e molibdénio.

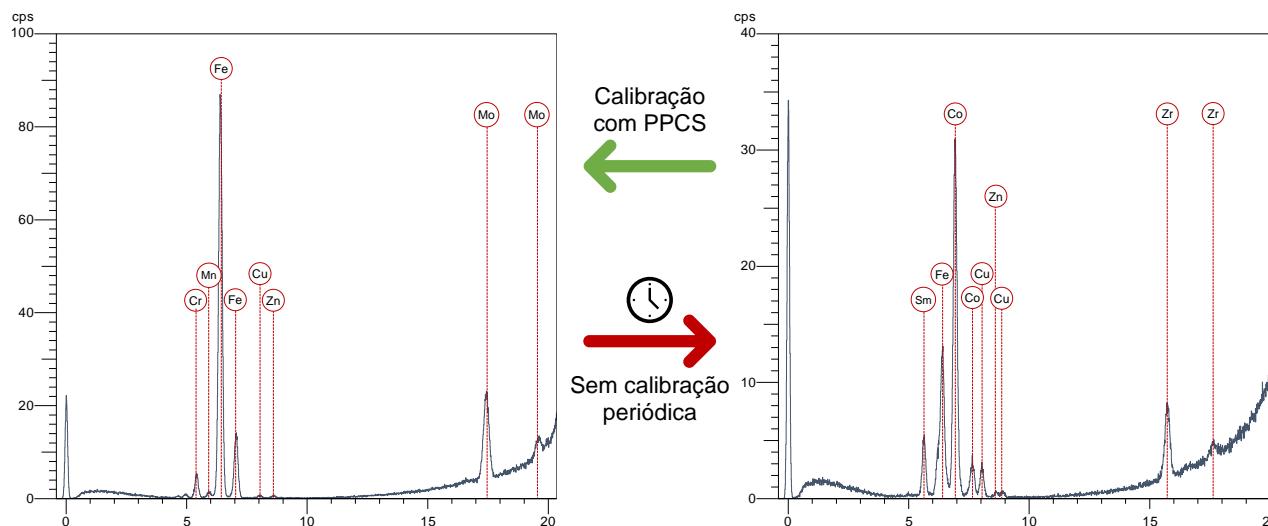


Figura 5.24: Influência da calibração periódica com PPCS no espectro de uma partícula de aço M50.



Figura 5.25: MES (*Multi-Element Sample*).

O processo de calibração consiste na leitura e identificação dos valores de energias das linhas características correspondentes a cada elemento do PPCS e identificação, por extensão, de todas as linhas características correspondentes aos vários elementos na gama do espectrómetro, pela atribuição de um *channel number* a cada gama de energias.

Recomenda-se a inscrição no MPS (Manual de Procedimentos), relativo ao ensaio XRF, da calibração do espectrómetro EDXRF com uma periodicidade mensal, tendo em conta a utilização não frequente deste equipamento. Para confirmar a calibração do espectrómetro, submete-se a análise um padrão metálico disponível no laboratório (e.g. padrão de aço M50). Estes padrões têm a sua superfície polida, 3 cm de diâmetro e uma espessura  $\geq 2$  mm e, portanto, as quantificações não são afetadas por efeitos de morfologia e/ou dimensão. Após a análise do padrão escolhido, comparam-se os resultados da composição química com os valores de especificação dessa liga. Simultaneamente, confirma-se o cumprimento das heurísticas relativas aos espectros (Tabela 5.7) para a liga do padrão.



Outra causa-raiz identificada foi a da impossibilidade de limpeza da janela de berílio, localizada em frente ao detetor. Não se conseguindo com eficácia proceder à sua limpeza e, sendo que a sujidade desta pode interferir com a correta identificação das ligas, colocou-se uma janela secundária de segurança para prolongar a vida útil da janela de berílio (Figura 5.26), seguindo uma recomendação do fabricante registada no manual do operador.

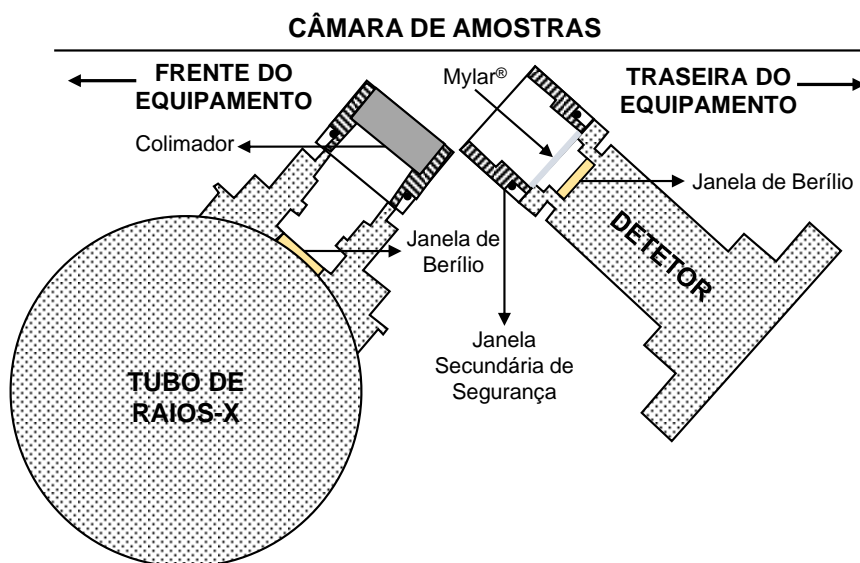


Figura 5.26: Localização da janela secundária de segurança.

A janela secundária consiste numa película de Mylar® com 4 µm de espessura, disponível no laboratório Físico-Químico da TAP M&E. Com a implementação desta medida preventiva, evita-se que alguma partícula, poeira ou, até mesmo líquidos, se alguma vez o equipamento for utilizado para análise destes, contacte com a janela de berílio podendo perfurá-la, sujá-la ou dissolvê-la<sup>10</sup>, ficando assim comprometido o funcionamento do espectrómetro.

### 5.8. Heterogeneidade da Amostra (Partículas de Múltiplas Fontes)

Quando se efetua a recolha de partículas do sistema de óleo lubrificante, não é possível garantir a homogeneidade da amostra, i.e., que todas as partículas provêm do mesmo componente do motor e, portanto, que têm composição elementar idêntica: são a mesma liga. Esta questão é ainda mais relevante se estivermos a lidar com partículas recolhidas no *Master Chip Detetor*, por onde passa todo o óleo do circuito de lubrificação do motor.

Assim, considera-se sempre o caso de as partículas recolhidas serem irrepetíveis, no que respeita à sua origem e, portanto, tem de se conseguir obter, de cada partícula, a sua composição elementar o menos degradada possível e corresponder-lhe uma liga. Ora a identificação da composição química da partícula pela análise XRF é afetada pela sujidade da partícula (presença de óleo e oxidações do metal), a própria morfologia da partícula: rugosidade, tamanho, espessura; e, por vezes, pela ocorrência, na superfície de partícula, de prata: elemento que se atribui ao revestimento de alguns componentes (*Silver Plated*). O revestimento irá interferir com a correta identificação da liga da partícula pois, as ligas metálicas de motor não contêm prata na sua composição base. Estes focos de potencial interferência no apuramento da composição química da partícula podem conduzir à não identificação de uma liga metálica prevista nos manuais dos fabricantes de motores e, conseqüentemente, não identificação do componente comprometido.

Dada a heterogeneidade das amostras, esta questão não pode ser contornada realizando uma análise a outras partículas com origem no mesmo componente: pode não existir redundância de amostras que permitam a realização de um *double check*.

<sup>10</sup> O berílio é altamente solúvel em solventes polares. Exemplos de solventes polares incluem água (humidade), álcool e ácidos [77].

Observando isto, e não se conseguindo resultados que permitam a identificação da liga da partícula, após a sua análise por XRF, a solução passa por não se analisar a partícula na sua totalidade, mas sim, selecionar vários pontos (análises pontuais) ou áreas na partícula onde não se verifiquem as interferências descritas, recorrendo-se para tais análises a um equipamento/técnica com imagem e foco microscópicos como o SEM-EDS.

### 5.9. Outras Causas-Raiz Sem Ações de Melhoria Associadas

Existem causas-raiz identificadas impossíveis de debelar como sejam: a baixa taxa de transmissão da janela de berílio; o diâmetro do colimador não ser adequado a alguma partículas analisadas; também relacionado com o colimador, a perda, por absorção, da intensidade da radiação excitante que o atravessa; e o fator humano relacionado com a leitura incorreta da tabela de composição de ligas, embora esta causa possa ser minimizada se a identificação da liga das partículas for feita simultaneamente por dois analistas, confirmando-se um ao outro (*double check*).

Igualmente inserida neste grupo de causas, tem-se as amostras de tamanho muito reduzido. Esta limitação que tem sido exaustivamente referida neste trabalho é a mais crítica para a técnica atualmente implementada. Para ilustrar este ponto foram tiradas, num microscópio óptico, as microfotografias presentes na Figura 5.27. Estas amostras pertencem ao mesmo cartão de partículas e, permitem ilustrar um cenário, não de exceção, mas recorrente no que concerne a amostras para análise. De facto, a grande maioria das partículas tem um tamanho de 2 mm ou inferior.

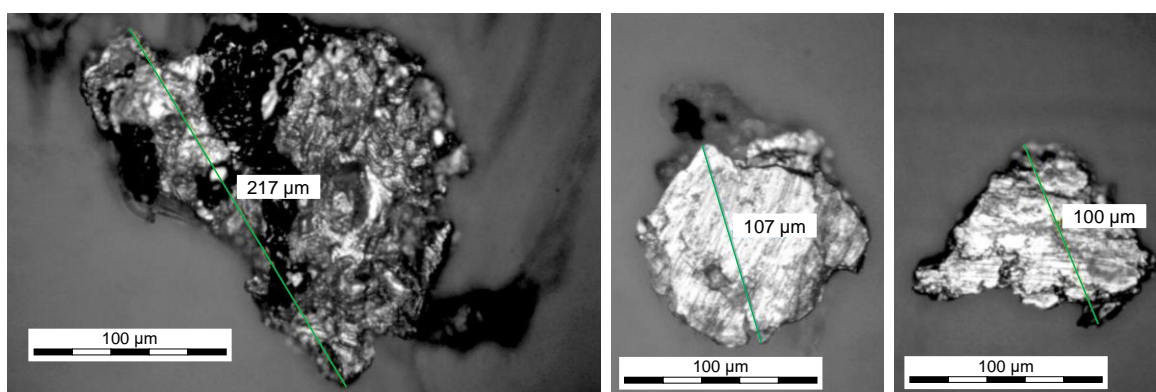


Figura 5.27: Microfotografias de várias partículas de motor.

Verificou-se que, para a população de amostras utilizada nos vários estudos e na fase de validação do novo método, as quantificações elementares têm sempre algum grau de degradação. Quando esta degradação não é muito acentuada, não interfere com a identificação da liga da partícula que, sendo realizada por analistas físico-químicos, estes não se cingem apenas à leitura dos valores de fração mássica apurados na análise e, aplicam nesta tarefa as heurísticas associadas à leitura de espectros e a sua própria experiência neste ensaio. Quer-se com isto justificar a não definição, no âmbito desta tese, de uma dimensão e espessura ótimas de amostra a partir das quais se deixa de sentir os efeitos destas características da partícula na degradação dos resultados elementares. No entanto, a literatura [87] refere como valores ótimos de menor dimensão e espessura de amostra para o ensaio de XRF, respetivamente, >10 mm e >2 mm. Repare-se que, partículas de motores que cumpram estes requisitos são muito raras, não se encontrando sequer nenhuma disponível no arquivo de cartões de partículas do laboratório.

Em suma, para serem ultrapassadas as causas-raiz referidas como não tendo ações de melhoria associadas, teria de se modificar a técnica analítica pela qual se apura a composição química das partículas. Neste ponto, tanto a técnica de  $\mu$ -XRF como a de SEM-EDS configuram-se como soluções. Um fator diferenciador do SEM-EDS é a microscopia eletrónica que permite o estudo da morfologia e das interações de superfície que originaram a partícula, além da observação das microestruturas das matrizes metálicas. Estas são informações adicionais para a identificação da proveniência da partícula do motor. Posto isto, a aquisição de um equipamento SEM-EDS configura-se como a melhor solução, a mais versátil.

### 5.10. Limites de Detecção Instrumental

Os intervalos de limites de detecção seguem os pressupostos enunciados no capítulo 4. Materiais e Métodos e, encontram-se calculados em detalhe no Apêndice D. Os espectros de onde se retiraram os dados para o cálculo dos ILD são os que constam do Apêndice A e resultaram da análise das partículas retratadas na Figura 4.2 - página 33. Na Tabela 5.12, expõe-se o pior caso dos limites de detecção instrumental, i.e., o limite superior do intervalo de detecção instrumental para cada analito marcador e por liga.

Os limites de detecção instrumental apurados são muito elevados. Embora não exista literatura que, explicitamente, reflita sobre limites de detecção instrumental, há a que tem valores para limites de detecção (LOD). Pode-se efetuar a comparação com estes valores já que, no contexto de XRF, o cálculo de LOD's (também designado na literatura [83] de LLD: *Lower Limits of Detection*) a fórmula (Equação (5.1)) é muito semelhante à do cálculo dos ILD, não havendo, portanto, alteração da ordem de grandeza dos valores.

$$LLD = \frac{3 \times C_i}{I_p - I_b} \cdot \sqrt{\frac{I_b}{t}} \quad (5.1)$$

onde,

$C_i$  = concentração do analito  $i$  na liga

$I_p$  = intensidade do pico (cps)

$I_b$  = intensidade do *background* (ruído de fundo) (cps)

$t$  = tempo de medição (s)

Note-se que, se procede ao cálculo de ILD's e não de LLD's, pois o primeiro parâmetro tem mais interesse no âmbito deste estudo de adequabilidade da técnica de XRF à análise de partículas de motores. Adicionalmente, Rousseau [83] reporta-o como tendo mais significado físico (utilidade), em comparação com o LLD que não passa de um valor fictício, teórico, pelo menos, quando aplicado à técnica de XRF.

K. Smith em [88] expõe valores típicos de LOD (Tabela 5.13) para um espectrómetro com configuração semelhante àquela que se encontra instalada no laboratório Físico-Químico da TAP M&E: Detector *Silicon Drift*, Resolução de 160 eV, *Count Rate* 100k cps e como fonte de radiação, um tubo de raios-X.

Como se pode facilmente verificar, a ordem de grandeza dos resultados obtidos é bastante superior (para alguns analitos, por exemplo o vanádio, chega a ser mais de 200 vezes superior) aos valores de literatura. Ora isto, vem diretamente confirmar, uma certa inadequabilidade da técnica XRF ou, mau desempenho do equipamento, já antecipadas no estudo dos métodos: os picos dos elementos constituintes das ligas registam muito poucas contagens, havendo aqui uma influência direta do tamanho das partículas e da própria instrumentação do espectrómetro (colimador que restringe o feixe incidente por absorção, diminuindo muito a intensidade da radiação excitante).

Além disto, verificou-se ainda que analitos marcadores, em determinadas ligas, não registam contagens o que, constitui uma irregularidade. Quando isto se verificou, registou-se na Tabela 5.12, a abreviatura "Indet.", que significa indeterminado: não se registando contagens (0 cps), o cálculo dos ILD's não prossegue por, matematicamente, se levantar uma indeterminação. O desaparecimento de um pico característico de um analito marcador não permite a correcta quantificação deste. Ora, sendo que as quantificações dos analitos marcadores são as primariamente observadas pelos analistas físico-químicos, poderá ficar comprometida a identificação da liga metálica em causa.

Relativamente aos valores zero que aparecem na mesma tabela: significam que qualquer que seja a fração mássica desse analito na liga, o equipamento detetá-lo-á. Esta aparente idealidade encerra em si as baixas contagens dos picos característicos dos analitos marcadores. De facto, observou-se que quando a intensidade do ruído de fundo em redor de um pico característico é nula (0 cps), o pico regista contagens muito baixas (1-2 cps). Isto acontece porque a quantidade de amostra submetida a análise é diminuta, o analito marcador tem reduzida fração mássica na liga e, a própria instrumentação óptica do espectrómetro associada ao feixe incidente de radiação não favorece a intensidade de radiação característica emitida em amostras muito pequenas.

Tabela 5.12: Limites de detecção instrumental (pior caso)

| Analitos<br>Marcadores |    | Ligas de Ferro |            |          |            |            |       |         |          | Ligas de Cobre |         | Ligas de Alumínio |         |
|------------------------|----|----------------|------------|----------|------------|------------|-------|---------|----------|----------------|---------|-------------------|---------|
|                        |    | 17-4 PH        | AISI 52100 | 40C DV12 | E-Z20 WC10 | Z12CN DV12 | M50   | M50 NIL | AISI 321 | C 11000        | C 17200 | Al 2024           | A 82219 |
| Elementos Leves        | Mg |                |            |          |            |            |       |         |          |                |         | Indet.            |         |
|                        | Al |                |            |          |            |            |       |         |          |                |         | 0%                | 0%      |
|                        | Si |                | Indet.     |          |            |            |       | 0%      | Indet.   |                |         |                   |         |
| V                      |    |                |            | 0,30%    | 0,60%      | Indet.     | 0,93% | 0,53%   |          |                |         |                   |         |
| Cr                     |    | 0,43%          | 0,64%      | 0,59%    | 1,30%      | 1,67%      | 0,40% | 0,72%   | 1,09%    |                |         |                   |         |
| Mn                     |    |                | 0,54%      | 0,59%    | 0,48%      | 1,08%      |       | 0,30%   |          |                |         | 0,54%             |         |
| Fe                     |    | 0,69%          | 0,79%      | 0,65%    | 1,29%      | 1,92%      | 0,49% | 0,66%   | 1,28%    |                |         |                   |         |
| Ni                     |    | 1,41%          |            |          | 1,08%      | 0%         |       | 1,44%   | 2,06%    |                |         |                   |         |
| Cu                     |    | 1,06%          |            |          |            |            |       |         |          | 0,26%          | 0,20%   | 0,33%             |         |
| Zn                     |    |                |            |          |            |            |       |         |          |                |         |                   | 0,78%   |
| Mo                     |    |                |            | 0,56%    |            | 1,79%      | 0,41% | 0,53%   |          |                |         |                   |         |
| W                      |    |                |            |          | 2,52%      |            |       |         |          |                |         |                   |         |

Tabela 5.13: Valores típicos de LOD's para ligas de ferro [88]

| Elementos                 | Intervalos de Especificação |
|---------------------------|-----------------------------|
| Mg (em ligas de alumínio) | 0,200 Wt %                  |
| Al                        | 0,200 Wt %                  |
| Si                        | 0,050 Wt % (500 ppm)        |
| P                         | 0,014 Wt % (140 ppm)        |
| S                         | 0,010 Wt % (100 ppm)        |
| Ti                        | 0,008 Wt % (80 ppm)         |
| V                         | 0,008 Wt % (80 ppm)         |
| Cr                        | 0,008 Wt % (80 ppm)         |
| Ni                        | 0,009 Wt % (90 ppm)         |
| Cu                        | 0,006 Wt % (60 ppm)         |
| Mo                        | 0,002 Wt % (20 ppm)         |

### 5.11. Cálculo do Valor de Espessura Infinita

Calculou-se o valor de espessura infinita, para as amostras envolvidas nestes estudos e, tendo em conta a tensão que é aplicada nos vários perfis de varrimento que foram selecionados, para cada analito, nos novos métodos. Os valores que se apresentam na Tabela 5.14 são a espessura mínima, expressa em micrómetros, para que a radiação fluorescente emitida seja independente da espessura, permitindo, assim, a aplicação válida de métodos de parâmetros fundamentais. Considerou-se os limites inferiores de especificação para cada analito (pior caso, pois menor quantidade de matéria implica maior transparência aos raios-X, o que não se pretende). No Apêndice E, constam todos os dados necessários à aplicação da Equação (3.5) (página 28) para cálculo do valor de espessura infinita.

Tabela 5.14: Valores de espessura infinita para as amostras em estudo (valores em  $\mu\text{m}$ ).

| Analitos<br>Marcadores  | Ligas de Ferro |               |             |               |               |     |            |             | Ligas de Cobre |            | Ligas de Alumínio |            |
|-------------------------|----------------|---------------|-------------|---------------|---------------|-----|------------|-------------|----------------|------------|-------------------|------------|
|                         | 17-4<br>PH     | AISI<br>52100 | 40C<br>DV12 | E-Z20<br>WC10 | Z12CN<br>DV12 | M50 | M50<br>NIL | AISI<br>321 | C<br>11000     | C<br>17200 | Al<br>2024        | A<br>82219 |
| <b>Mg</b><br>1,302 keV  |                |               |             |               |               |     |            |             |                |            | 14                |            |
| <b>Al</b><br>1,557 keV  |                |               |             |               |               |     |            |             |                |            | 15                | 18         |
| <b>Si</b><br>1,836 keV  |                | 2             |             |               |               |     | 2          | 2           |                |            |                   |            |
| <b>V</b><br>5,427 keV   |                |               | 35          | 27            | 37            | 33  | 32         |             |                |            |                   |            |
| <b>Cr</b><br>5,947 keV  | 50             | 46            | 44          | 34            | 45            | 39  | 39         | 49          |                |            |                   |            |
| <b>Mn</b><br>6,490 keV  |                | 53            | 47          | 37            | 36            |     | 41         |             |                |            | 139               |            |
| <b>Fe</b><br>7,058 keV  | 41             | 64            | 57          | 45            | 43            | 51  | 50         | 38          |                |            |                   |            |
| <b>Ni</b><br>8,265 keV  | 18             |               |             | 15            | 16            |     | 16         | 18          |                |            |                   |            |
| <b>Cu</b><br>8,905 keV  | 21             |               |             |               |               |     |            |             | 74             | 82         | 325               |            |
| <b>Zn</b><br>9,572 keV  |                |               |             |               |               |     |            |             |                |            |                   | 386        |
| <b>Mo</b><br>19,608 keV |                |               | 135         |               | 142           | 135 | 135        |             |                |            |                   |            |
| <b>W</b><br>11,284 keV  |                |               |             | 33            |               |     |            |             |                |            |                   |            |

Os valores de espessura infinita calculados incrementam, por um lado, com o aumento da energia da radiação característica secundária que tem de ser absorvida, por outro lado, com o aumento da fração mássica, se fixado um valor de energia de radiação. Os valores obtidos na Tabela 5.14 por grupos de ligas, denotam que os aços e as ligas de cobre têm valores de espessura mínima alinhados, uma vez que os seus analitos marcadores se situam praticamente todos na gama dos elementos médios e pesados. Por outro lado, nas ligas de alumínio, os valores mais elevados de espessura mínima permitem compensar a alta transparência das ligas leves à radiação característica secundária emitida pelos seus analitos marcadores mais pesados: o caso extremo registado está relacionado com o analito marcador zinco na liga de alumínio A82219.

Para que todos os métodos produzidos e, já implementados, tenham validade já que são todos semi-quantitativos/parâmetros fundamentais, os valores de espessura infinita terão que ser verificados nas partículas a analisar. No âmbito desta tese, não se procedeu à medição da espessura das limalhas utilizadas nos testes pois os aparelhos disponíveis para medição de espessura necessitariam que as partículas possuissem uma maior área superficial à verificada. No entanto, registam-se os valores teóricos para

referência e futuros estudos neste tema. Estes limites mínimos de espessura são um requisito apenas dos métodos de parâmetros fundamentais, na técnica analítica de XRF. Por seu lado, na técnica de SEM-EDS, como a fluorescência da amostra é induzida pelo bombardeamento de elétrons, estes não conseguem penetrar em profundidade na amostra (pois, perdem energia) e, portanto, as composições químicas que se obtêm são relativas à superfície da amostra. Tem a vantagem de não ter restrições de espessura. Não obstante, a superfície terá que refletir a composição da amostra, o que geralmente reflete, se se procurar uma área não contaminada e morfológicamente pouco acidentada.

## 6. CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO

---

Verificou-se que, nos últimos anos, se assiste a uma degradação das quantificações elementares fornecidas pelo espectrómetro instalado no laboratório físico-químico da TAP M&E com consequente perda de capacidade de identificação das ligas das partículas de motor.

Face ao problema colocado, o presente trabalho divide-se em dois principais objetivos: o primeiro, de otimização do ensaio XRF com o apuramento das causas que conduzem à quota elevada de não identificações e definição de ações de melhoria que passam pela reformulação dos métodos de quantificação e procedimentos preparativos das amostras. Tendo-se verificado que existem causas-raiz que não são passíveis de intervenção, dentro da técnica XRF, estruturou-se o segundo objetivo da tese: realização de um estudo de adequabilidade dessa técnica analítica para análise de partículas de motor. Neste âmbito, relacionou-se o tipo de amostras com as limitações instrumentais do espectrómetro EDXRF e, procuraram-se técnicas analíticas alternativas, numa ótica de justificação de uma eventual substituição da técnica XRF implementada.

A melhoria significativa dos resultados de composição química das ligas decorre da implementação das seguintes ações de melhoria:

- 1) Utilização de porta-amostras de fixação de partícula com cola de cianoacrilato;
- 2) Utilização dos novos métodos selecionados: TOP\*(- - +) na análise de ligas de ferro, TOP (- - -) na análise de ligas de cobre e TOP\*(+ + -) na análise de ligas de alumínio;
- 3) Limpeza das partículas com um solvente apolar e recurso a ultrassons;
- 4) Utilização, na identificação das ligas metálicas, da tabela de composições de ligas com intervalos de especificação.

A utilização de um porta-amostras é necessária para garantir o alinhamento da partícula em relação ao feixe incidente. De outra forma (a prática atual), o alinhamento da limalha com o orifício de 2 mm pode ficar comprometido, refletindo-se numa ainda menor área superficial exposta à radiação incidente, com implicações na intensidade de fluorescência (poucas contagens, desaparecimento de picos característicos) e, consequentemente, na identificação da liga. Por seu lado, a fixação da limalha por meio de cola de cianoacrilato é crítica para se identificar ligas leves: ligas de alumínio; e, veementemente aconselhada na análise de amostras de ligas de cobre e ferro. Esta forma de fixar a limalha não bloqueia a radiação característica de quaisquer elementos, em especial dos elementos leves, que culmina numa identificação mais precisa das ligas metálicas. Note-se que, o cianoacrilato não contamina as amostras analisadas por XRF já que, esta técnica não deteta os elementos químicos que constituem o cianoacrilato: hidrogénio, carbono, oxigénio e azoto.

Os novos métodos, selecionados e atribuídos a cada tipo de liga melhoram as quantificações face ao método semi-quantitativo descrito no manual de procedimentos. Relativamente aos aços, a melhoria verificada na sua identificação deve-se à associação de um padrão de aço de liga M50 ao método. Esta atribuição de padrão similar, fornece ao método dados adicionais relativos a efeitos de matriz e permite a recolha, empírica, de alguns parâmetros fundamentais necessários ao método semi-quantitativo.

Para as ligas de cobre, os resultados obtidos sugerem que o principal benefício da utilização do novo método para ligas de cobre decorre de se considerar apenas analitos que compõem as ligas metálicas. Isto permite que o espectrómetro faça uma melhor desconvolução do que se trata, efetivamente, de um elemento constituinte da liga e, portanto, tem que ser considerado para efeitos de quantificação, do que são picos de ruído que, coincidentemente, ocorram em energias associadas a outros elementos, que seriam quantificados, caso constassem da lista de analitos do método. Ainda relativamente a este tipo de liga, e apesar da implementação de um novo método de quantificação, seria conveniente para maior validade estatística, efetuar-se mais estudos com um maior número e mais diversas (mais do que um elemento marcador) ligas de cobre e, se possível e com benefício para o método, a construção de um padrão de cobre. Estas justificações de melhoria das quantificações e a proposta de trabalho futuro aplicam-se, igualmente, à otimização do método semi-quantitativo aplicado às ligas de alumínio.

Além das vantagens particulares da implementação de novos métodos semi-quantitativos para cada tipo de liga, é de referir que todos estes são capazes de identificar/quantificar prata pura ou vestígios desta como elemento de revestimento da liga, o que não é possível pelo método *Oxford Metals Majors + Traces*, originando identificações inconclusivas das partículas que tenham prata presente.

Note-se que, a identificação de cada tipo de liga tem um fator de melhoria principal, seja pela utilização de um novo porta-amstras, pela associação de um padrão similar ou pela seleção criteriosa dos analitos do método. Não obstante, a conjugação destes fatores é veementemente recomendada já que tem sempre um efeito positivo na correta identificação das ligas das partículas de motor. Este estudo, estando limitado à disponibilidade do tipo de padrões e de número de porta-amstras, não consegue, pela via experimental, reproduzir o bom desempenho, teoricamente pressuposto, resultante da congregação destas ações de melhoria.

Outra ação de melhoria importante é a limpeza das partículas. A sujidade da partícula interfere nas gamas energéticas dos elementos leves, à semelhança do que acontece com a fita J-La<sup>®</sup> nos porta-amstras. Assim, a identificação de ligas de alumínio fica comprometida pela interferência da sujidade. A limpeza das partículas deve ser escrupulosamente efetuada para remoção do óleo lubrificante e algum resíduo de cola que venha da sua fixação no cartão de partículas que se receciona no laboratório. Sugere-se, para isto, que se recorra a ultrassons e a um solvente apolar. Os ultrassons, minimizam o risco de perda das amostras quando se agita manualmente, com auxílio de uma pinça e um magneto, a partícula no solvente.

Além do tratamento das amostras, deve-se garantir a correcta operação do espectrómetro pela sua calibração periódica com recurso a um PPCS, já que se verificou que com a utilização do aparelho, ocorre translação dos picos característicos dos seus valores de energia para outros mais elevados.

Em observância das recomendações dispostas na discussão de resultados, deverá proceder-se à revisão do MPS do ensaio de XRF, integrando os seguintes passos procedimentais:

- 1) Obrigatoriedade de se efetuar limpeza da partícula, com recurso a ultrassons e um solvente apolar.
- 2) Utilização de porta-amstras com fixação de partículas por meio de cola de cianoacrilato.
- 3) Realização de análise preliminar da partícula para escolha do método de análise semi-quantitativo adequado, previstos nos diagramas de decisão constantes na secção “Discussão de Resultados”.
- 4) Aplicação dos métodos semi-quantitativos produzidos e selecionados no âmbito deste trabalho.
- 5) Realização de calibração com PPCS com uma periodicidade mensal.

Para o cumprimento do novo MPS é necessária a aquisição de novos porta-amstras (Item nº 54-C6022/30 – Catálogo *Oxford Instruments* [89]).

Como demonstrado nas validações, a implementação deste novo procedimento melhora o número de identificações de ligas em 350%, podendo significar uma mudança no paradigma verificado nos últimos 4 anos de constante “não identificação” da liga metálica. Não obstante, deverá ter-se em atenção que:

- 1) A existência de ligas de motor com composição química muito semelhante exige uma técnica mais sofisticada para a análise de partículas que conduza a identificações precisas, sem redundância entre duas ou três ligas semelhantes. Para isto, aconselha-se a observação microscópica das partículas com respetivo estudo tribológico por forma a se conseguir identificar o componente em risco de falha e, por extensão, restringir as opções de ligas metálicas que poderão ser detetadas.
- 2) A existência de ligas com composição química igual, mas sujeitas a diferentes tratamentos térmicos, com o objetivo de modificar as suas propriedades mecânicas, exige que se observe as microestruturas das matrizes metálicas para se conseguirem distinguir. A técnica XRF clássica (implementada) não permite esta observação, sendo mesmo necessário o recurso a microscopia eletrónica para esta tarefa.
- 3) Observando os limites de deteção instrumental, gama de tamanhos do equipamento e das partículas de motor, denota-se que se está a operar nos limites mínimos de especificação de tamanho do equipamento e com limites de deteção demasiado elevados, e em alguns casos superiores à especificação de dados analitos para certas ligas. Num cenário possível de uma partícula com



dimensões muito reduzidas por exemplo 100  $\mu\text{m}$  e com muitos elementos minoritários, a identificação poderá não ser conclusiva. Este cenário agudiza-se se os elementos minoritários forem leves.

A técnica SEM-EDS constitui, alternativamente, a melhor técnica tendo em conta o material analisado pois tem maior resolução espacial (abrangendo a diversidade de tamanhos das partículas de motor) e, os mecanismos óticos associados ao feixe incidente não provocam a redução de intensidade deste, o que é importante para maximizar a intensidade de fluorescência e ter-se maior definição no espectro, mais contagens, melhores quantificações culminando em identificações de ligas precisas.

Esta técnica, não tem requisitos de espessura mínima. É um facto que não se tem valores de espessura de partículas reais, mas a ordem de grandeza da espessura, teoricamente calculada, em certos casos mais críticos, é semelhante ao maior comprimento medido na superfície da partícula. Isto poderá indiciar que o requisito de amostras com espessura infinita para a correta aplicação de métodos de parâmetros fundamentais, poderá não estar a ser cumprido. Embora já existam métodos de parâmetros fundamentais adaptados para a análise de amostras finas [71], estes não se encontram implementados ao nível da programação do espectrómetro. Assim, a técnica SEM-EDS recorrendo ao bombardeamento com eletrões, não é tão penetrativa (análise superficial) não tendo estas questões relacionadas com a espessura de partícula.

Adicionalmente, o SEM-EDS, além de fornecer a composição química da partícula, permite a análise morfológica da sua superfície admitindo o seu estudo tribológico. Ambos os estudos se encontram previstos na norma ASTM D7898-14 [43], que reflete sobre os melhores métodos para a análise de detritos associados a sistema de lubrificação ou hidráulicos. Nesta norma, são propostas várias métricas que assentam na articulação do estudo químico e morfológico, resultando na consolidação da precisão com que é feita a identificação da liga metálica, permitindo, adicionalmente, a identificação do componente mecânico comprometido, bem como o estágio da falha. É uma ferramenta que poderá ser útil a várias áreas da TAP M&E e complementa os manuais de motores dos fabricantes neste âmbito de análise de limalhas de motor.

Posto isto, recomenda-se a abertura de procedimento para substituição da técnica presentemente estabelecida no sentido de se aumentar a fiabilidade de resultados, evitando falsos positivos e falsos negativos, e alargar a capacidade de análise a gamas de tamanho de partícula menores. O equipamento de SEM-EDS encontra-se orçado em cerca de 80 mil euros, valor que tem retorno se evitar apenas uma remoção não programada do motor, que tem um custo estimado de 1 milhão e quinhentos mil euros. A implementação da técnica SEM-EDS permitiria reduzir os custos associados às retiradas não programadas dos motores (para procurar, em todo o motor (pesquisa abrangente), potenciais focos de falha) e, tempos de resposta de manutenção. Isto, através da correta identificação das ligas das partículas e, inerentemente, dos componentes/zonas, do motor comprometidos (foco de falha localizado). Ademais, e tratando-se de uma técnica *state-of-the-art*, poderia rentabilizar-se o equipamento com a prestação de serviço de análises de SEM-EDS a clientes externos.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] TAP Manutenção e Engenharia, “Apresentação: Bem-vindos à TAP M&E.” TAP Air Portugal, Lisboa, 2015.
- [2] F. Alves, “Relatório Interno TAP: Detecção Atempada de Avarias em Motores de Avião por Recurso a Técnicas de ‘Monitoring’ do Sistema de Óleo de Lubrificação,” TAP Air Portugal, Lisboa, 1985.
- [3] SAE Committee - Engine Condition Monitoring, “Guide to engine lubrication system monitoring,” Aerospace Information Report 1828A, Março, 1984 [Revisto: Maio 2014].
- [4] D. Lopes, “Análise de limalhas durante inspeção ao sistema de óleo,” TAP Air Portugal, Lisboa, INFOTEC 1/2017, Janeiro 2017.
- [5] S. Raadnui, “Wear particle analysis — utilization of quantitative computer image analysis: a review,” *Tribol. Int.*, vol. 38, pp. 871–878, 2005.
- [6] A. M. Toms and K. Cassidy, “Filter debris analysis for aircraft engine and gearbox health management,” *J. Fail. Anal. Prev.*, vol. 8, pp. 183–187, 2008.
- [7] E. Oliveira, “Confiabilidade metrológica na determinação de espécies químicas em materiais siderúrgicos por espectrometria de fluorescência de raios-X,” M.S. thesis, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- [8] Bruker AXS Technical Staff, *Introduction to X-Ray Fluorescence (XRF) - Fundamental Principles, Instrumentation*. Karlsruhe, Germany: Bruker AXS Inc., 2016.
- [9] A. Khalid, A. T. Khan, and M. S. Anwar, “X-ray fluorescence ( XRF ) spectrometry for materials analysis and ‘ discovering ’ the atomic number,” LUMS School of Science and Engineering, 28 de Junho de 2011.
- [10] “Characteristic X-Rays,” Meteorite Book - Northern Arizona Meteorite Laboratory. [Online]. Disponível: <https://www.cefns.nau.edu/geology/naml/Meteorite/Book-GlossaryC.html>. [Acedido: 19 de Março de 2018].
- [11] R. Jenkins, R. Manne, R. Robin, and C. Senemaud, “IUPAC — Nomenclature system for X-ray spectroscopy,” *X-Ray Spectrom.*, vol. 20, no. 3, pp. 149–155, Junho 1991.
- [12] J. Branson, “Electric dipole approximation and selection rules,” *UC San Diego | Department of Physics*, Apr. 22, 2013. [Online]. Disponível: [https://quantummechanics.ucsd.edu/ph130a/130\\_notes/node422.html](https://quantummechanics.ucsd.edu/ph130a/130_notes/node422.html). [Acedido: 19 de Março de 2018].
- [13] Noran Instruments Technical Staff, *Energy-Dispersive X-Ray Microanalysis - An Introduction*, Middleton, WI: Noran Instruments, 1999. [Ebook] Disponível: Interdisciplinary Centre for Electron Microscopy (CIME) ebook
- [14] R. Klockenkämper and A. von Bohlen, *Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2015.
- [15] B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, and H. Wolf, *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [16] F. Rouessac and A. Rouessac, *Chemical Analysis - Modern Instrumentation Methods and Techniques*, 2nd ed. West Sussex, England: John Wiley & Sons, 2007.
- [17] LearnXRF - Your Gate into the XRF World, “ED-XRF vs WD-XRF : LearnXRF,” *LearnXRF - Your Gate into the XRF World*. [Online]. Disponível: <http://learnxrf.com/edxrf-vs-wdxrf/>. [Acedido: 19 de Março de 2018].

- [18] P. Brouwer, *Theory of XRF - Getting Acquainted with the Principle of XRF*. Almelo, The Netherlands: PANalytical B.V., 2010.
- [19] R. Yerly, *XRF Technology in the Lab*. Ecublens, Switzerland: Thermo Fisher Scientific, 2015. [Ebook] Disponível: Thermo Fisher Scientific ebook.
- [20] R. F. Mould, "The early history of X-ray diagnosis with emphasis on the contributions of physics 1895-1915," *Phys. Med. Biol.*, vol. 40, no. 11, pp. 1741–1787, Novembro 1995.
- [21] H. G. J. Moseley, "XCIII. The high-frequency spectra of the elements," *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 26, no. 156, pp. 1024–1034, Dezembro 1913.
- [22] H. G. J. Moseley, "LXXX. The high-frequency spectra of the elements. Part II," *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 27, no. 160, pp. 703–713, 1914.
- [23] R. Jenkins, "History and development of X-ray Fluorescence Spectrometry," in *X-Ray Fluorescence Spectrometry*, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 1999, pp. 75–88.
- [24] Q. Hu, "X-Ray Physics - with Emphasis on Attenuation of X-Rays in Matter," *MIT Department of Physics*, Nov. 18, 2005. [Online]. Disponível: [http://mit.edu/qichaohu/Public/8.13%20JLab%20Work/Experiment%232-Xray/xray\\_paper.pdf](http://mit.edu/qichaohu/Public/8.13%20JLab%20Work/Experiment%232-Xray/xray_paper.pdf). [Acedido: 30 de Julho de 2018]
- [25] C. G. Barkla, "XXXIX. The spectra of the fluorescent Röntgen radiations," *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 22, no. 129, pp. 396–412, Setembro 1911.
- [26] A. Hadding, "Mineral analysis by X-ray spectroscopy methods," *Z. Anorg. Chem.*, vol. 122, pp. 195–200, 1922.
- [27] D. Coster and G. Hevesy, "On the missing element of atomic number 72," *Nature*, vol. 111, no. 2777, pp. 79–79, Janeiro 1923.
- [28] H. Friedman and L. S. Birks, "A Geiger counter spectrometer for X-ray fluorescence analysis," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 19, no. 5, pp. 323–330, Maio 1948.
- [29] J. Robin, Ed., *XVIII Colloquium Spectroscopicum Internationale (Grenoble, 1975)*. Elsevier, 1975.
- [30] L. Bush, "Analysis of the state of the art: XRF," *Spectroscopy*, vol. 30, no. 6, Junho 2015. [Online]. Disponível: <http://www.spectroscopyonline.com/analysis-state-art-xrf>. [Acedido: 15 de Julho de 2018].
- [31] Oxford Instruments Technical Staff, *Silicon Drift Detectors Explained*, Oxford Instruments, 2012.
- [32] E. Marguí and R. Van Grieken, "State-of-the-Art of X-ray Fluorescence Instrumentation for Chemical Analysis," *Petro Ind. News*, Junho/Julho, pp. 16–18, 2013.
- [33] M. Haschke, *Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy: Instrumentation and Applications*, vol. 55. Cham: Springer International Publishing, 2014.
- [34] A. Knöchel, "TXRF, PIXE, SYXRF; Principles, critical comparison and applications," *Fresenius. J. Anal. Chem.*, vol. 337, no. 6, pp. 614–621, 1990.
- [35] Scopus - Abstract and Citation Database. [Online]. Disponível: <https://www.scopus.com/>. [Acedido: 10 de Setembro de 2018].
- [36] P. Vähäoja, I. Välimäki, K. Roppola, T. Kuokkanen, and S. Lahdelma, "Wear metal analysis of oils," *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 38, no. 2, pp. 67–83, 2008.
- [37] P. Gaines, "Sample Introduction for ICP-MS and ICP-OES," *Spectroscopy*, vol. 20, no. 1, pp. 20–23, 2005.
- [38] *Standard Guide for Filter Debris Analysis (FDA) Using Manual or Automated Processes*. ASTM D7919, 2017.

- [39] J. A. Buscaglia, "Elemental Analysis of Small Glass Fragments in Forensic Science," *Anal. Chim. Acta*, vol. 288, no. 1–2, pp. 17–24, Março 1994.
- [40] J. I. H. Patterson, "HH-XRF and HH-LIBS for Alloy Analysis Choosing the Right Tool for the Right Job," *Bruker Corporation*, 30 de Abril de 2015. [Online]. Disponível: [https://www.bruker.com/fileadmin/user\\_upload/8-PDF-Docs/X-rayDiffraction\\_ElementalAnalysis/HH-XRF/Misc/HHXRF\\_and\\_HHLIBS\\_the\\_Right\\_Tool\\_for\\_the\\_Right\\_Job.pdf](https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/X-rayDiffraction_ElementalAnalysis/HH-XRF/Misc/HHXRF_and_HHLIBS_the_Right_Tool_for_the_Right_Job.pdf). [Acedido: 30 de Julho de 2018]
- [41] D. Bonvin, "X-ray Fluorescence Spectrometry in the Iron and Steel Industry," in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006, pp. 1–19.
- [42] "Elemental Analysis for Large Particles with FPQ-XRF," 29 de Novembro de 2016. [Online]. Disponível: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=13345>. [Acedido: 19 de Março de 2018].
- [43] *Standard Practice for Lubrication and Hydraulic Filter Debris Analysis (FDA) for Condition Monitoring of Machinery*. ASTM D7898, 2014.
- [44] R. Jenkins, R. W. Gould, and D. Gedcke, *Quantitative X-Ray Spectrometry*, 2nd ed. New York, NY: CRC Press, 1995.
- [45] R. Tanaka, K. Yuge, J. Kawai, and H. Alawadhi, "Artificial Peaks in Energy Dispersive X-Ray Spectra: Sum Peaks, Escape Peaks, and Diffraction Peaks," *X-Ray Spectrom.*, vol. 46, no. 1, pp. 5–11, 2017.
- [46] Amptek Inc., Appl. Note TUT-XRF-04, pp. 1-3.
- [47] Center for Applied Isotope Studies - University of Georgia, "X-Ray Fluorescence." *Center for Applied Isotope Studies - University of Georgia*, 2017. [Online]. Disponível: [http://cais.uga.edu/submit/web\\_intro/XRF\\_intro.pdf](http://cais.uga.edu/submit/web_intro/XRF_intro.pdf). [Acedido: 14 de Junho de 2018].
- [48] P. Pete, "Introduction to energy-dispersive X-ray fluorescence (XRF) – an analytical chemistry perspective," Department of Chemistry & Biochemistry, San Francisco State University, 18 de Março de 2018.
- [49] E. P. Bertin, *Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis*. Boston, MA: Springer US, 2013.
- [50] Shimadzu Corporation, "Helium Usage by the EDX Helium Purge Unit, and Alternative Analytical Methods," *Shimadzu Corporation*. [Online]. Disponível: [https://www.shimadzu.com/an/edx/helium\\_usage/he\\_usage.html](https://www.shimadzu.com/an/edx/helium_usage/he_usage.html). [Acedido: 05 de Maio de 2018].
- [51] Australian Microscopy & Microanalysis Research Facility, "Quantitative EDS X-ray Microanalysis using SEM," *Australian Microscopy & Microanalysis Research Facility*, 2014. [Online]. Disponível: <http://www.ammrf.org.au/myscope/analysis/eds/quantitative/>. [Acedido: 10 de Maio de 2018].
- [52] J. L. Campbell, N. I. Boyd, N. Grassi, P. Bonnick, and J. A. Maxwell, "The Guelph PIXE software package IV," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 268, no. 20, pp. 3356–3363, Outubro 2010.
- [53] JEOL, "Beryllium Window EDS Detector," *JEOL Ltd.* [Online]. Disponível: [https://www.jeol.co.jp/en/words/emterms/search\\_result.html?keyword=beryllium window EDS detector](https://www.jeol.co.jp/en/words/emterms/search_result.html?keyword=beryllium%20window%20EDS%20detector). [Acedido: 05 de Maio de 2018].
- [54] Amptek, "Patented C-Series Low Energy X-Ray Windows," *Amptek Inc.*. [Online]. Disponível: <http://amptek.com/products/c-series-low-energy-x-ray-windows/>. [Acedido: 05 de Maio de 2018].
- [55] RaySpec, "RaySpec SDD - Window Material and Thickness," *RaySpec*. [Online]. Disponível: <https://www.rayspec.co.uk/x-ray-detectors/silicon-drift-detectors/sgx-sdd-window-material-thickness/>. [Acedido: 05 de Maio de 2018].
- [56] Ketek, "VA560 - Large Area 7-Channel Silicon Drift Detector Array," *Ketek GmbH*. [Online]. Disponível: <https://www.ketek.net/sdd/complete-systems/va560/>. [Acedido: 30 de Julho de 2018].

- [57] S. Huebner, N. Miyakawa, S. Kapser, A. Pahlke, and F. Kreupl, "High performance X-ray transmission windows based on graphenic carbon," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 62, no. 2, pp. 588–593, 2015.
- [58] Shurtape, "J-Lar® - Clear to the core solvent-based acrylic packaging tape," *Shurtape Technologies, LLC*. [Online]. Disponível: <https://www.shurtape.com/products/jlar/>. [Acedido: 30 de Julho de 2018].
- [59] J. H. Hubbell and S. M. Seltzer, *Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients 1 keV to 20 MeV for Elements Z = 1 to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest*. NIST Publications, 1996.
- [60] Chemplex Industries, Inc., "How to select thin-films," *Chemplex Industries, Inc.*, 2016. [Online]. Disponível: <http://www.chemplex.com/how-to-select-thin-films/>. [Acedido: 07 de Maio de 2018].
- [61] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis, "X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E = 50-30,000 eV, Z = 1-92," *At. Data Nucl. Data Tables*, vol. 54, no. 2, pp. 181–342, Julho 1993.
- [62] W. Stankiewicz, A. Fudal, and M. Wojtowicz, "The surface geometrical structure effect in X-ray fluorescence analysis of metallic," *X-Ray Spectrom.*, vol. 12, no. 3, pp. 92–96, 1983.
- [63] E. P. Bertin, *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*, 2nd ed. Boston, MA: Springer US, 1975.
- [64] D. Coler, "The 5 most common ways to prepare samples for XRF analysis," 2015. [Online]. Disponível: <http://labauto.flsmidth.com/blog/the-5-most-common-ways-to-prepare-samples-for-xrf-analysis>. [Acedido: 05 de Maio de 2018].
- [65] A. Markowicz, "An overview of quantification methods in energy-dispersive X-ray fluorescence analysis," *Pramana*, vol. 76, no. 2, pp. 321–329, Fevereiro 2011.
- [66] R. Sitko and B. Zawisza, "Quantification in X-ray fluorescence spectrometry," in *X-Ray Spectroscopy*, S. K. Sharma, Ed. InTech, 2012.
- [67] M. Lankosz and P. A. Pella, "A new approach to quantitative X-ray microfluorescence analysis of individual particles," *X-Ray Spectrom.*, vol. 26, no. 6, pp. 347–349, 1997.
- [68] T. C. Roedel, H. Bronk, and M. Haschke, "Investigation of the Influence of particle size on the quantitative analysis of glasses by energy-dispersive micro X-ray fluorescence spectrometry," *X-Ray Spectrom.*, vol. 31, no. 1, pp. 16–26, Janeiro 2002.
- [69] S. Flude, M. Haschke, and M. Storey, "Application of benchtop micro-XRF to geological materials," *Mineral. Mag.*, vol. 81, no. 4, pp. 923–948, 2017.
- [70] L. Cheng, X. Ding, Z. Liu, Q. Pan, and X. Chu, "Development of a micro-X-ray fluorescence system based on polycapillary X-ray optics for non-destructive analysis of archaeological objects," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 62, pp. 817–823, 2007.
- [71] R. Sitko, "Quantitative X-ray fluorescence analysis of samples of less than 'infinite thickness': difficulties and possibilities," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 64, no. 11–12, pp. 1161–1172, Novembro 2009.
- [72] B. Beckhoff, "Reference-free X-ray spectrometry based on metrology using synchrotron radiation," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 23, no. 6, p. 845, 2008.
- [73] W. Giurlani, M. Innocenti, and A. Lavacchi, "X-ray microanalysis of precious metal thin films: thickness and composition determination," *Coatings*, vol. 8, no. 2, p. 84, Fevereiro 2018.
- [74] J. W. Criss and L. S. Birks, "Calculation methods for fluorescent X-ray spectrometry. Empirical coefficients versus fundamental parameters," *Anal. Chem.*, vol. 40, no. 7, pp. 1080–1086, 1968.
- [75] R. M. Rousseau, "Concept of the influence coefficient," *Rigaku J.*, vol. 18, no. 1, pp. 8–21, 2001.

- [76] S. Billets, "Innovative technology verification report - XRF technologies for measuring trace elements in soil and sediment - Oxford ED2000 XRF analyzer," United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/540/R-06/007, Fevereiro 2006.
- [77] Oxford Instruments, Caring for the Beryllium Window of an X-ray Tube - Application Note, Document Part no. 3904001, pp. 1–2.
- [78] SAE MOBILUS - Mobility Engineering Resources. [Online]. Disponível: <https://saemobilus.sae.org/>. [Acedido: 20 de Junho de 2018].
- [79] MatWeb - Online Materials Information Resource. [Online]. Disponível: <http://www.matweb.com/>. [Acedido: 20 de Junho de 2018].
- [80] CFM Technical Staff, "Part 9 - Spectrometric oil analysis program," in *CFM56 - Non-Destructive Test Manual*, CFM, May 1984 [Revisto: Setembro 2008].
- [81] R. T. Mainardi and R. A. Barrea, "X-ray fluorescence analysis with elements having overlapped lines," *X-Ray Spectrom.*, vol. 23, no. 1, pp. 36–39, Janeiro 1994.
- [82] Oxford Instruments Analytical Technical Staff, *ED2000 - Operators Manual*, Oxford Instruments Analytical, 1999.
- [83] R. Rousseau, "Detection limit and estimate of uncertainty of analytical XRF results," *Rigaku J.*, vol. 18, no. 2, pp. 33–47, 2001.
- [84] K. Thompson, "Choosing the Right EDS Detector," Thermo Fisher Scientific, 28 de Abril de 2014.
- [85] XRF Research, Inc., "XRF Spectra - Periodic Table," *XRF Research, Inc.* [Online]. Disponível: <http://www.xrfresearch.com/?s=spectra>. [Acedido: 23 de Junho de 2018].
- [86] *Specification for Precipitation Hardening Iron Base Superalloy Bars, Forgings, and Forging Stock for High-Temperature*, ASTM A638, 2018.
- [87] M. S. Shackley, Ed., *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology*. New York, NY: Springer, 2011.
- [88] K. L. Smith, "How Recent XRF Developments Impact Plant Based Alloy Material Testing," in *5th Pan American Conference for NDT*, 2011.
- [89] Catalog XRF Consumables and Accessories." Oxford Instruments, 2009.





## Apêndice A: ESPECTROS DAS LIGAS METÁLICAS DE ESTUDO

---

Nas páginas que se seguem, constam os espectros gerados na análise das 12 partículas (8 aços, 2 ligas de cobre e 2 ligas de alumínio) utilizadas no estudo de seleção dos melhores métodos de análise quantitativa para cada tipo de partícula. Estes espectros encontram-se divididos por perfis de varrimento. Esta análise sequencial deve-se à necessidade de aplicar filtros para remoção de certos artifícios do equipamento que afetam a leitura em certas gamas energéticas. Exemplo disto é o aparecimento, no perfil de varrimento *Medium Elements*, de picos característicos do ânodo do tubo de raios-X e picos Compton em gamas energéticas mais elevadas. Portanto, elementos como a prata, com linhas características na gama de energias em que se verifica a interferência descrita, não poderão ser analisadas nesse perfil de varrimento. Em vez disso, são analisados no perfil de varrimento *Very Heavy Elements*, onde um filtro de *Thick Copper* bloqueia a radiação característica do ânodo e os artifícios Compton inerentes.

Nos espectros das ligas de ferro (aços) (Figuras A.1 a A.7), encontra-se a indicação comum da interferência causada pela utilização da fita adesiva J-Lar®, no perfil de varrimento *Very Light Elements*. Idealmente, a análise destas partículas deveria ser feita sem utilização da fita J-Lar®. No entanto, por restrição do número de porta-amstras em que a fixação não se faz com recurso à fita J-Lar® e, uma vez que a interferência causada pela fita J-Lar® não se manifesta grandemente na quantificação dos elementos químicos presentes nos aços: a associação de um padrão de M50 tem como efeito a minimização da interferência da fita adesiva; as partículas de aços foram analisadas em porta-amostra, com fixação da amostra por meio de J-Lar®.

Os espectros gerados na análise de partículas de cobre (Figuras A.8 e A.9), apresentam-se bastante definidos. Contudo, e estando a lidar com amostras de cobre praticamente puras, não foi possível estudar com mais rigor de que forma os efeitos de matriz associados a ligas de cobre afetam a quantificação dos elementos químicos deste tipo de ligas. Em princípio, e alinhando com as ligas de ferro, a fita J-Lar®, afetaria a quantificação dos elementos leves constituintes e a identificação dessas ligas ficaria mais ou menos comprometida, consoante a percentagem desses elementos leves na liga.

Relativamente aos espectros do alumínio (Figuras A.10 e A.11), observa-se uma boa definição dos picos de elementos leves, nunca conseguida se se tivesse utilizado a fita J-Lar® para suportar as partículas deste metal no porta-amstras.

## Ligas de Ferro

### 17-4 PH

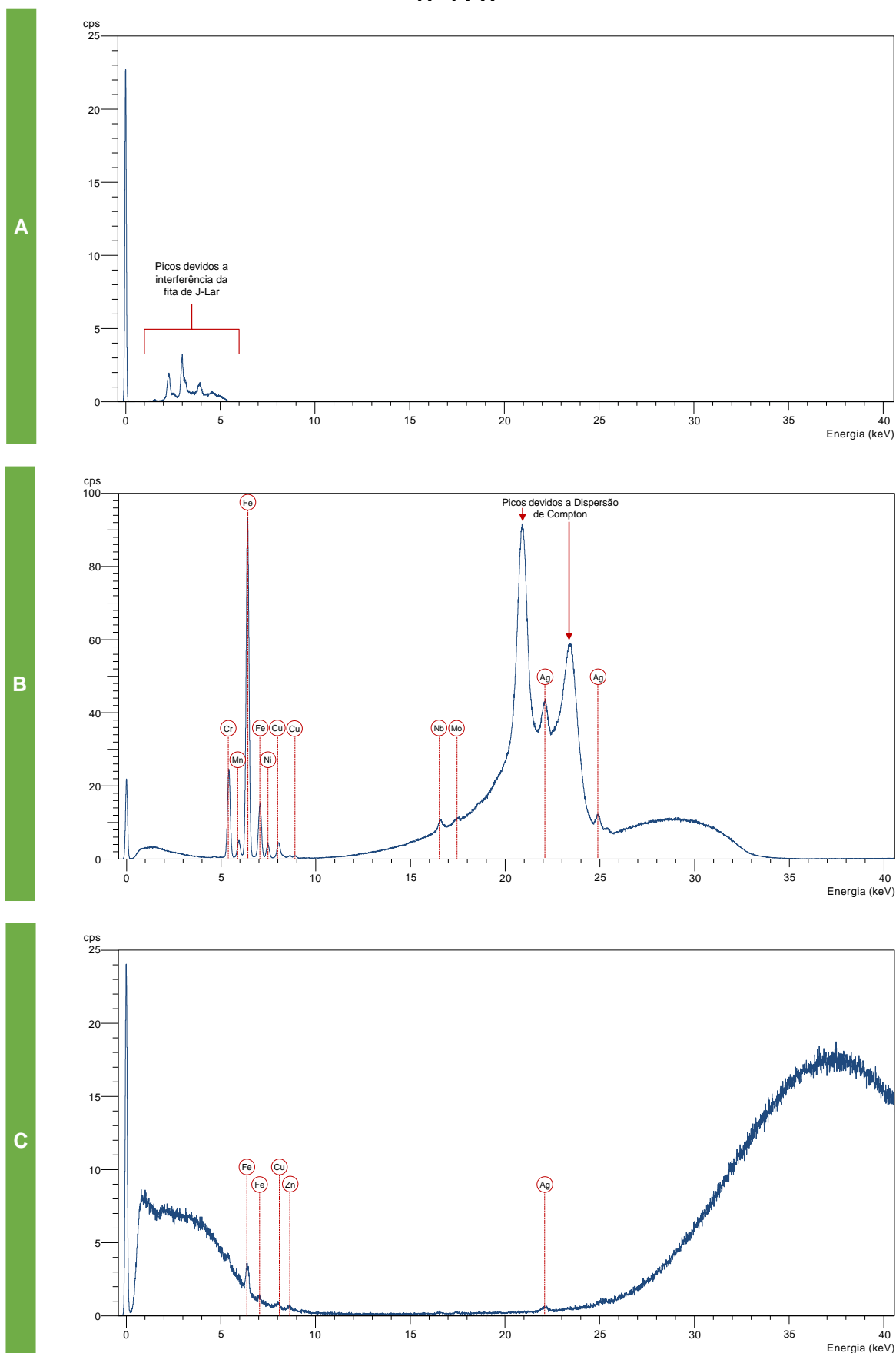


Figura A.1: Espectros obtidos pela análise da partícula de aço 17-4 PH.  
Perfis de varrimento: A – *Very Light Elements*; B - *Medium Elements*; C - *Very Heavy Elements*.

### AISI 52100

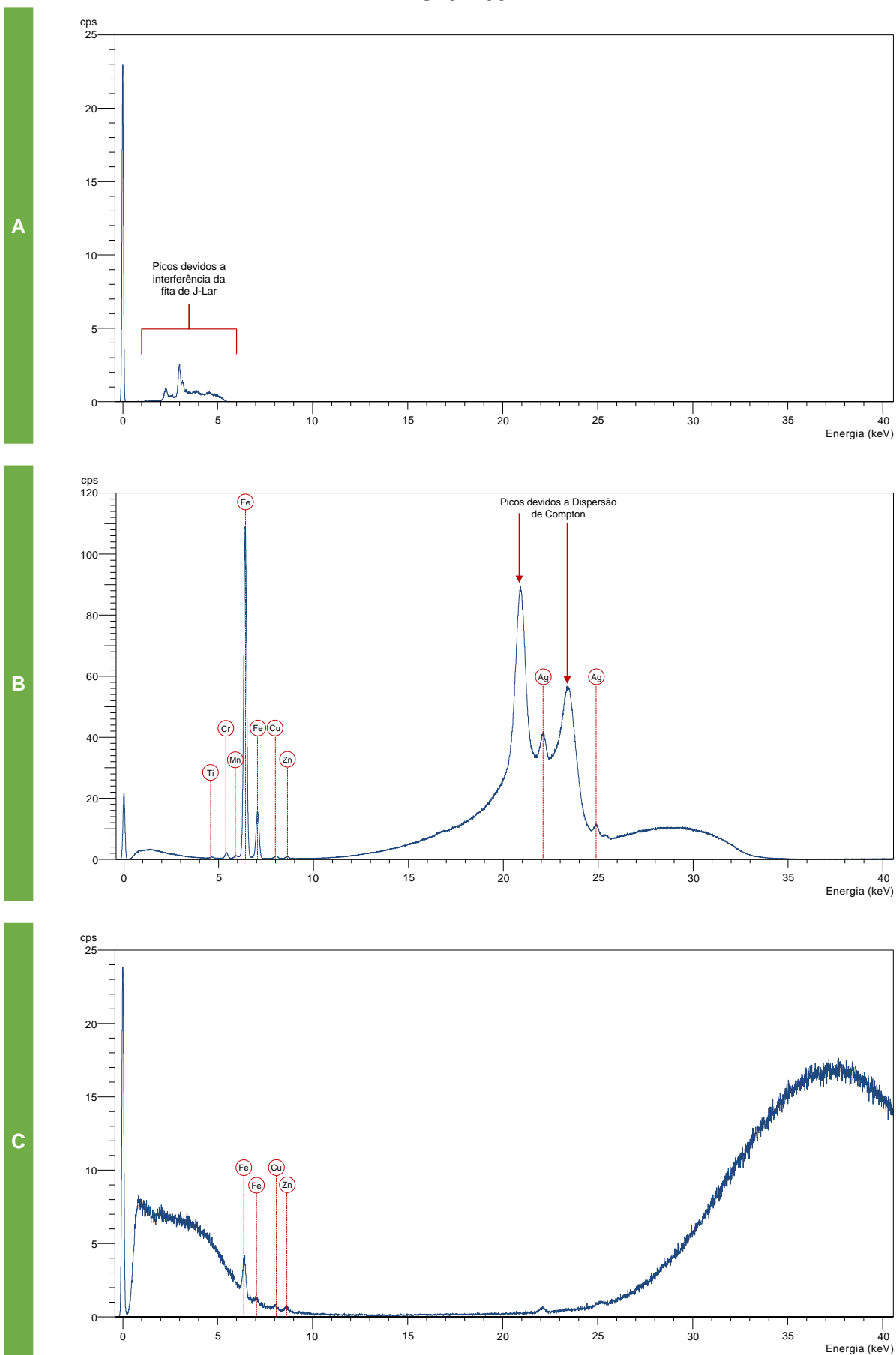


Figura A.2: Espectros obtidos pela análise da partícula de aço AISI 52100.  
Perfis de varrimento: A – *Very Light Elements*; B - *Medium Elements*; C - *Very Heavy Elements*.

### E-Z20WC10

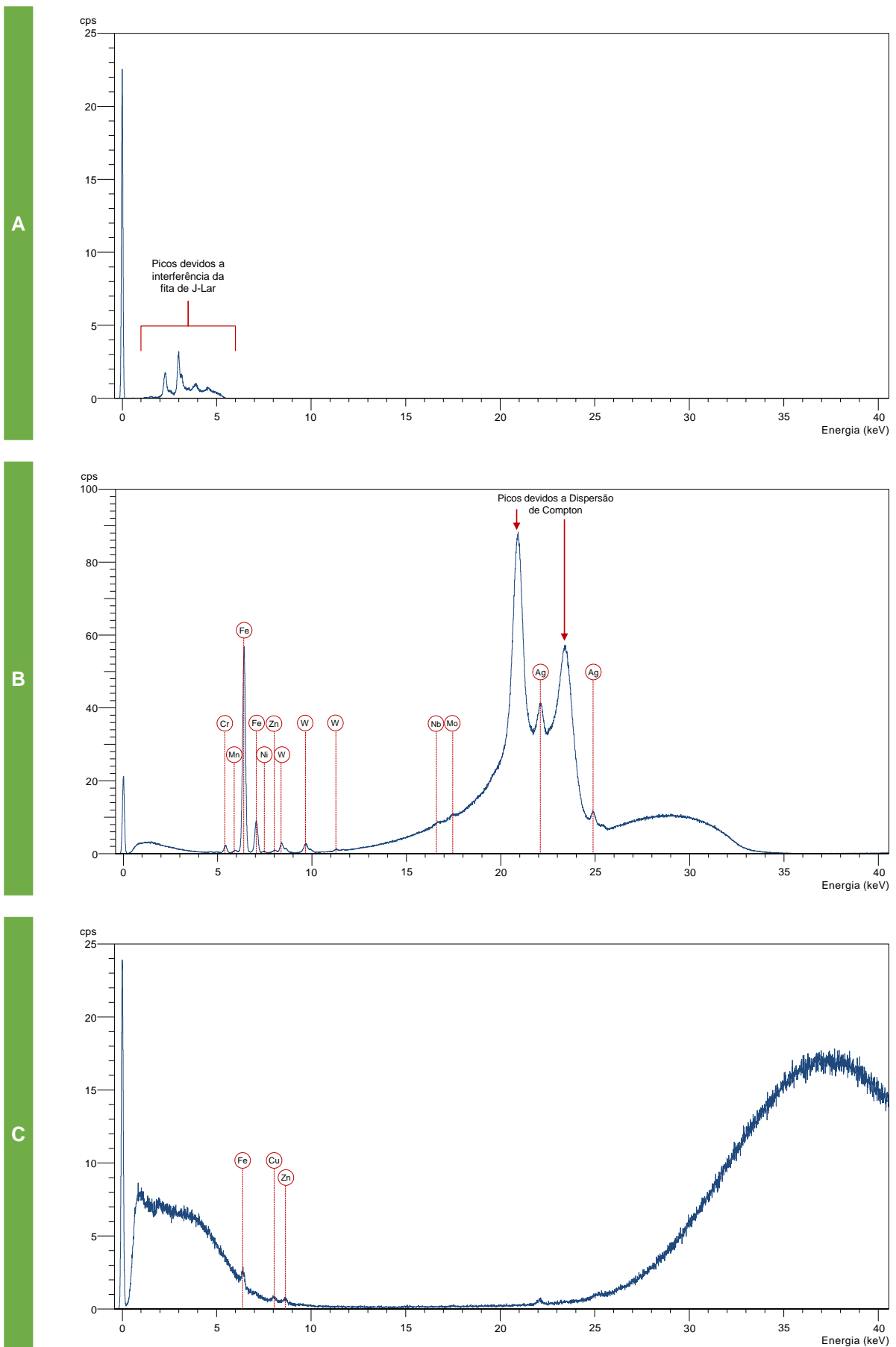
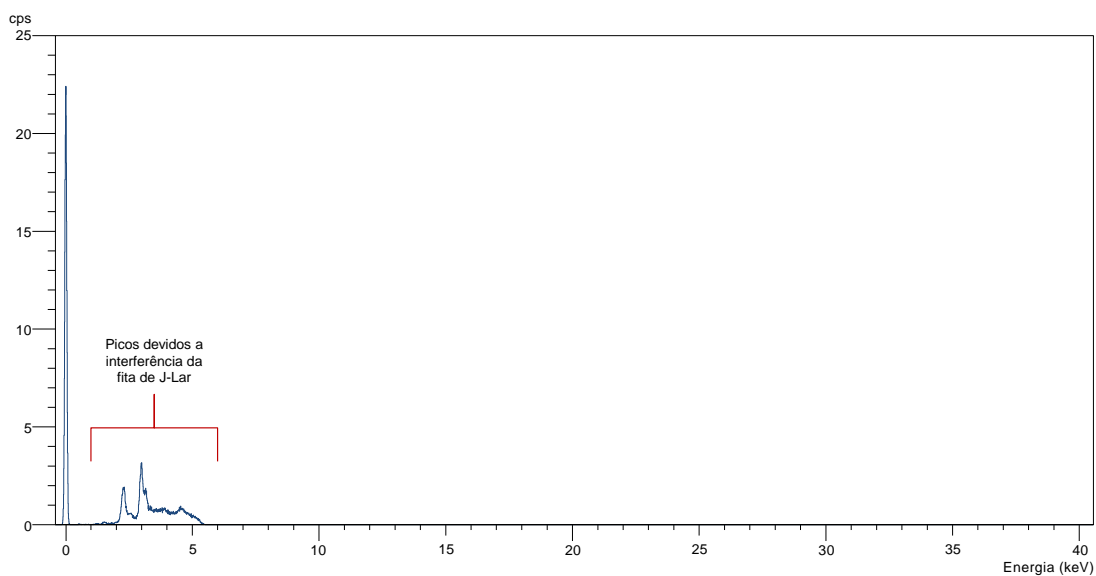


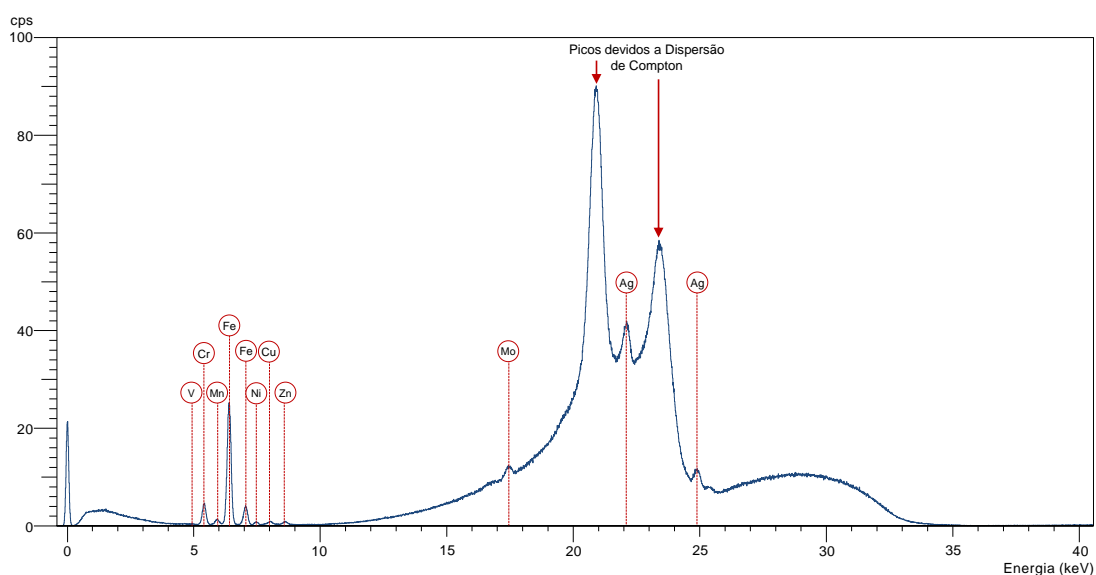
Figura A.3: Espectros obtidos pela análise da partícula de aço E-Z20WC10.  
Perfis de varrimento: A – *Very Light Elements*; B - *Medium Elements*; C - *Very Heavy Elements*.

# Z12CNDV12

A



B



C

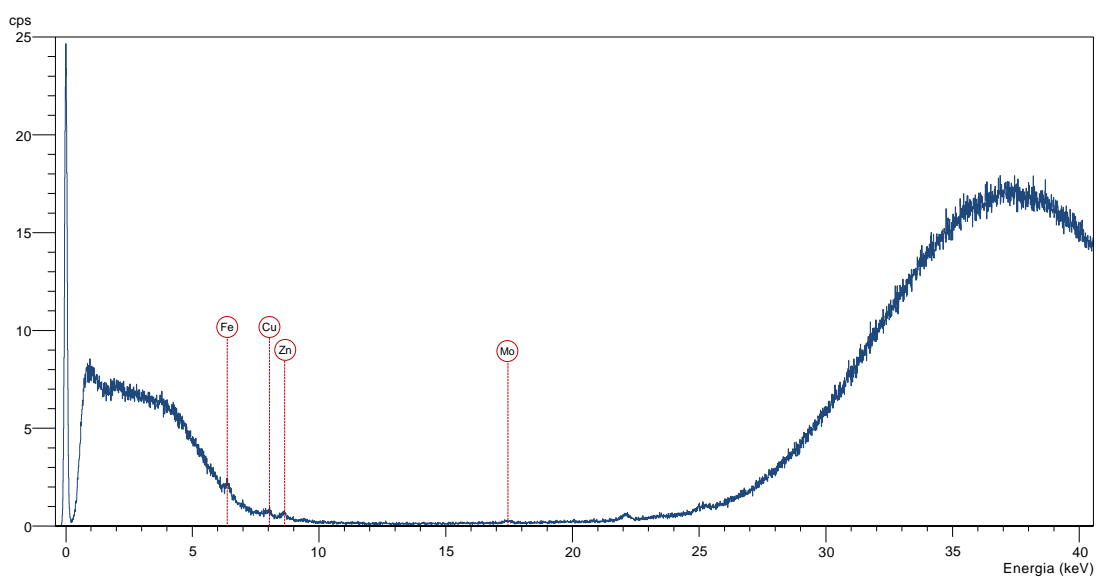
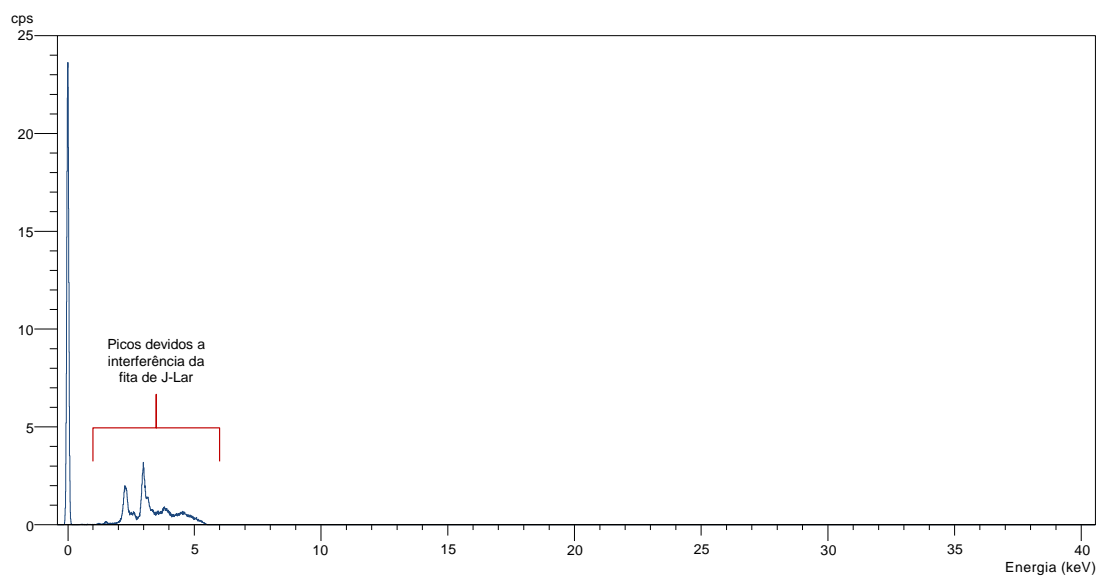


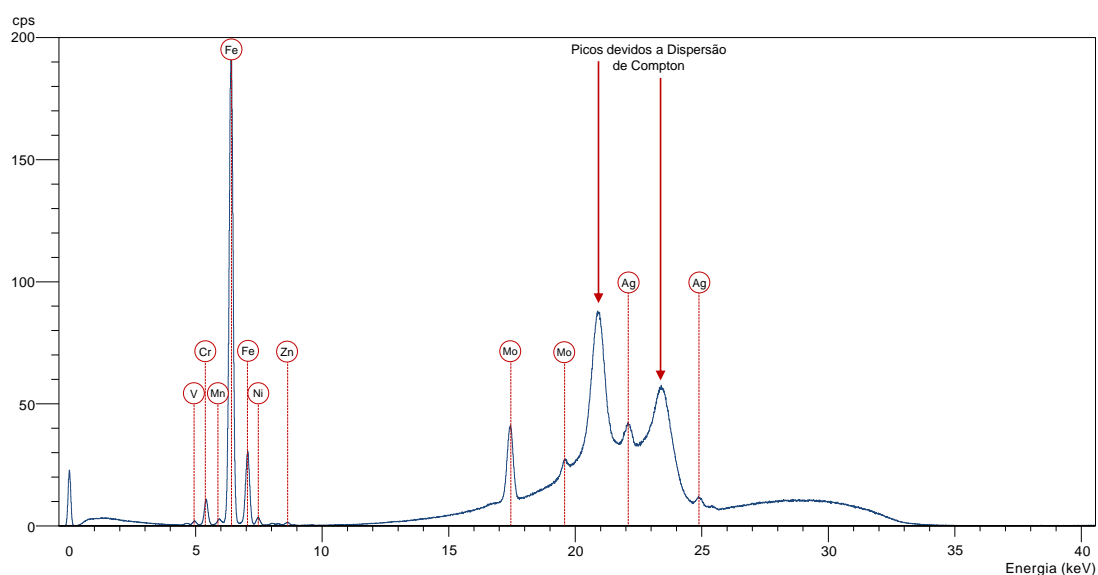
Figura A.4: Espectros obtidos pela análise da partícula de aço Z12CNDV12.  
Perfis de varrimento: A – *Very Light Elements*; B - *Medium Elements*; C - *Very Heavy Elements*.

# M50

A



B



C

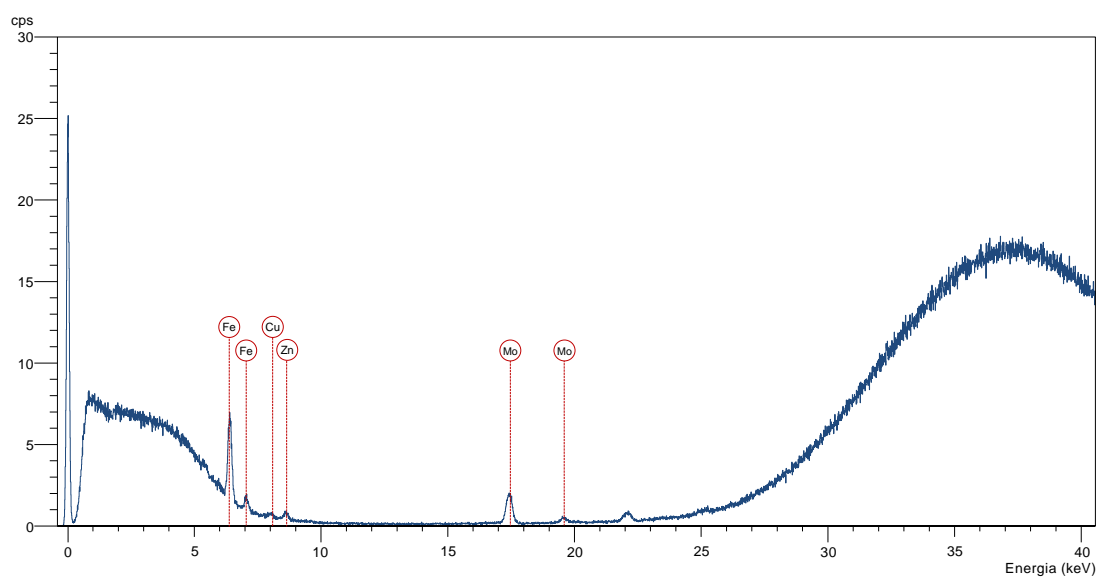


Figura A.5: Espectros obtidos pela análise da partícula de aço M50.  
Perfis de varrimento: A – *Very Light Elements*; B - *Medium Elements*; C - *Very Heavy Elements*.

### M50 NIL

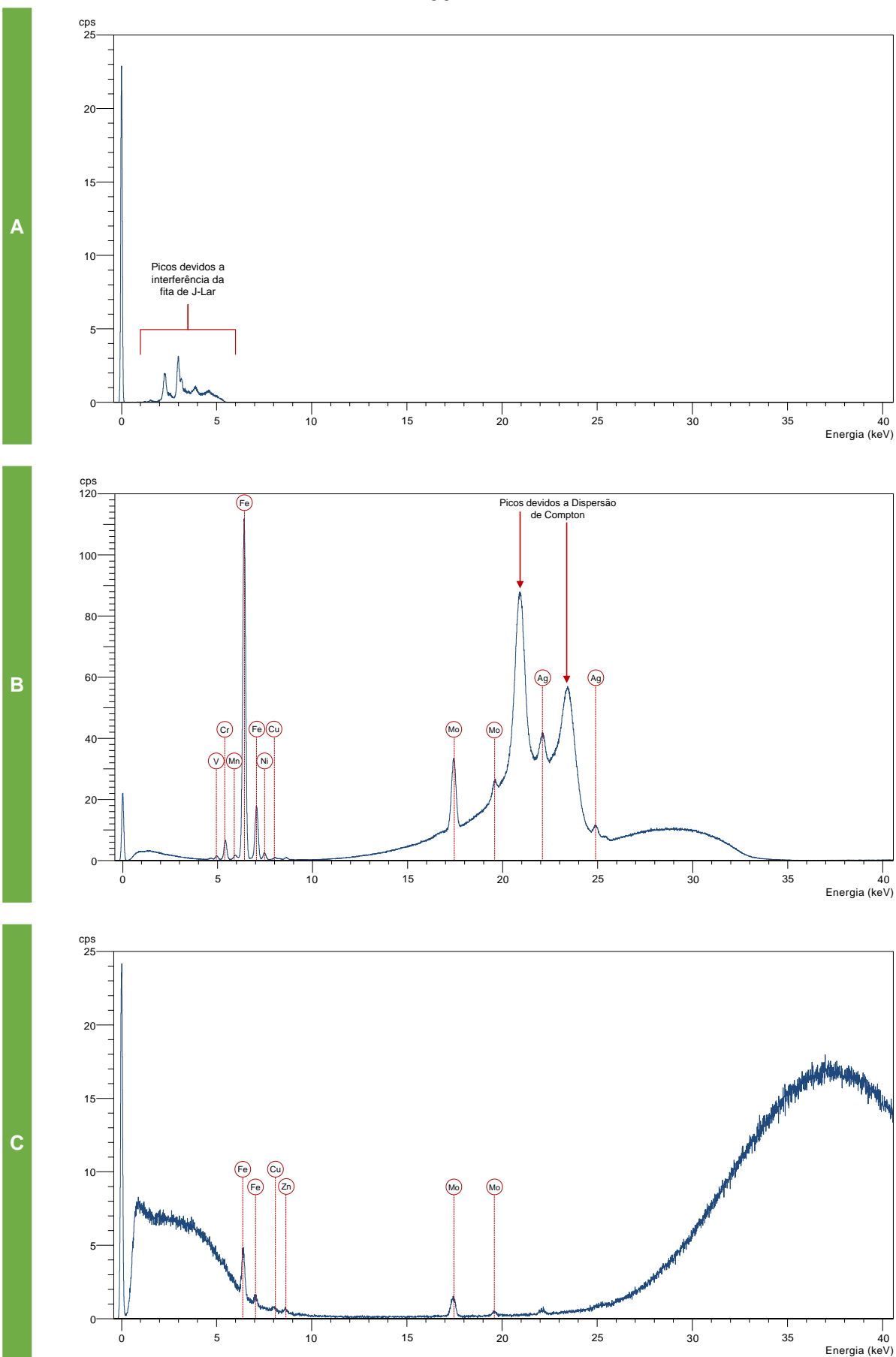


Figura A.6: Espectros obtidos pela análise da partícula de aço M50 NIL.  
Perfis de varrimento: A – *Very Light Elements*; B - *Medium Elements*; C - *Very Heavy Elements*.

### AISI 321

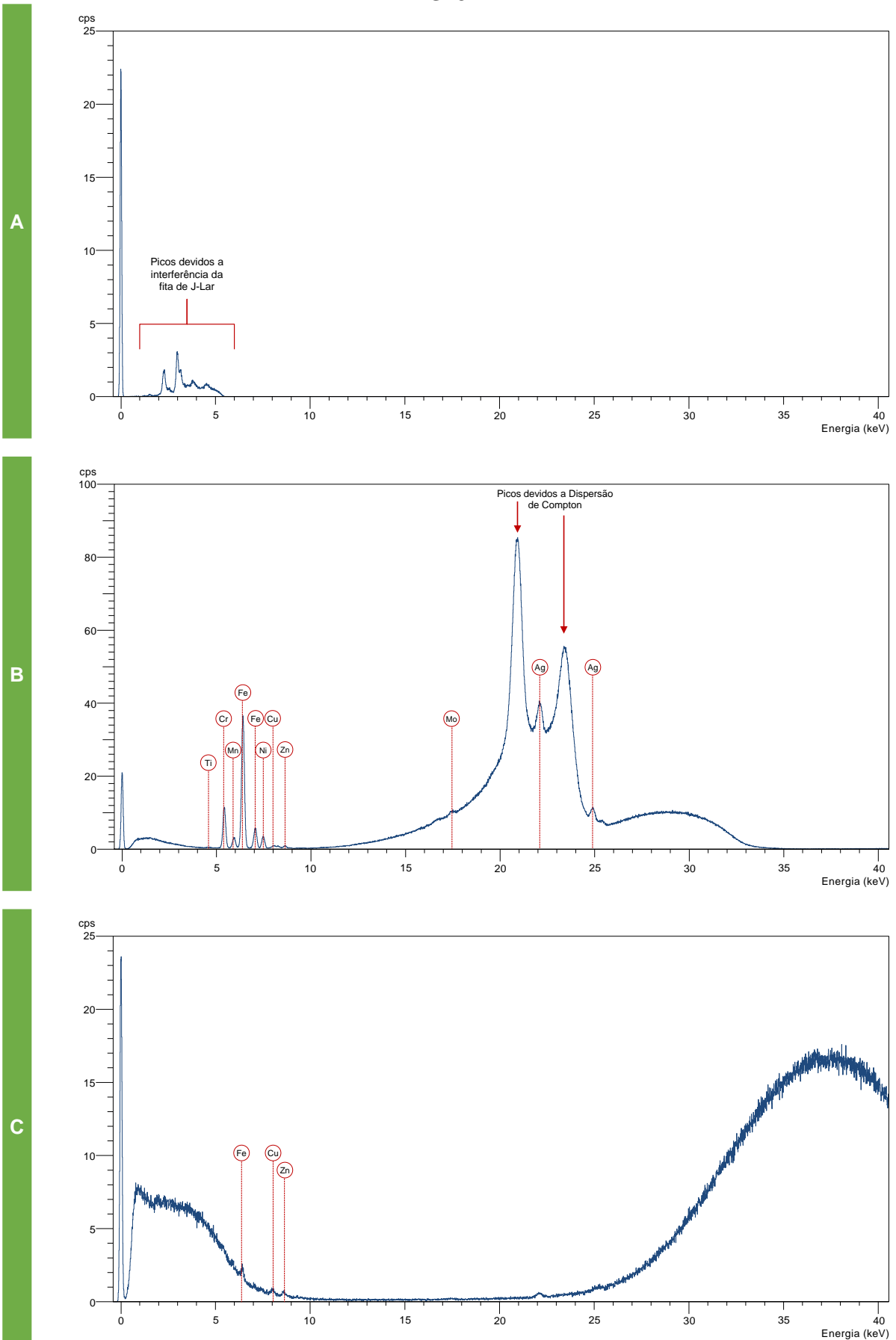


Figura A.7: Espectros obtidos pela análise da partícula de aço AISI 321.  
Perfis de varrimento: A – *Very Light Elements*; B - *Medium Elements*; C - *Very Heavy Elements*.



## Ligas de Cobre

### C11000

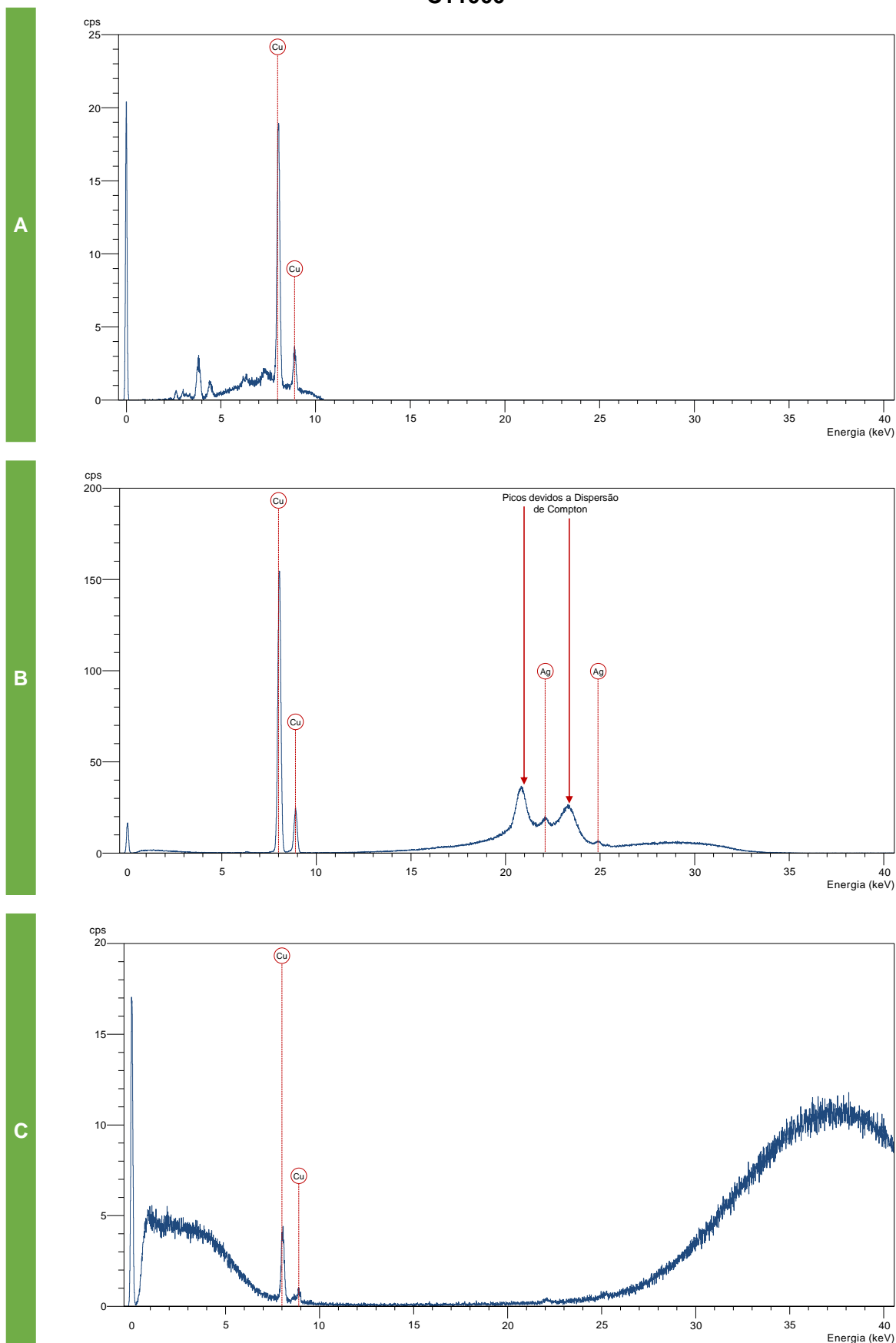
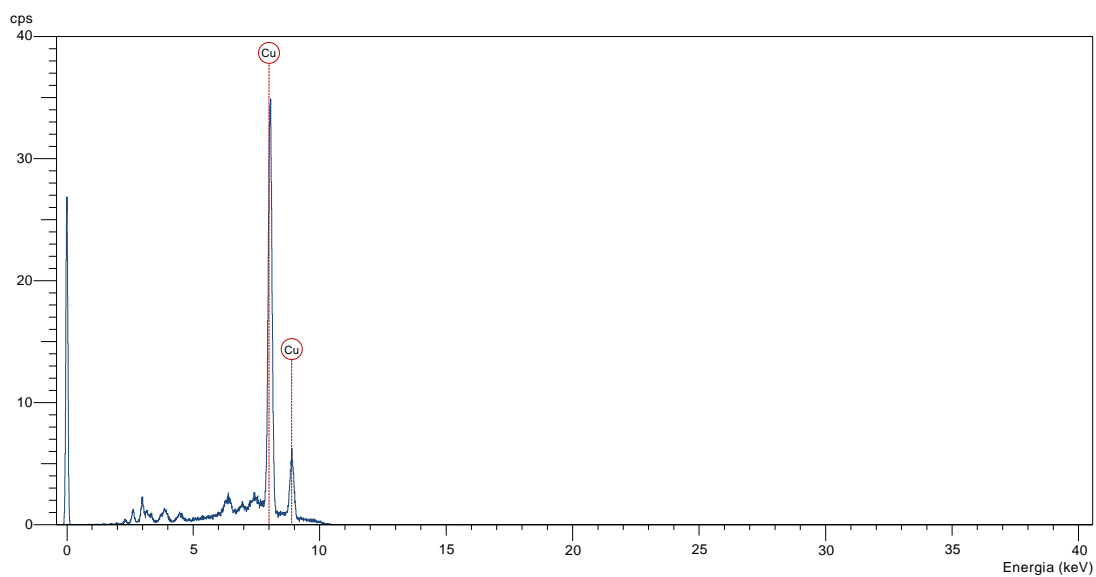


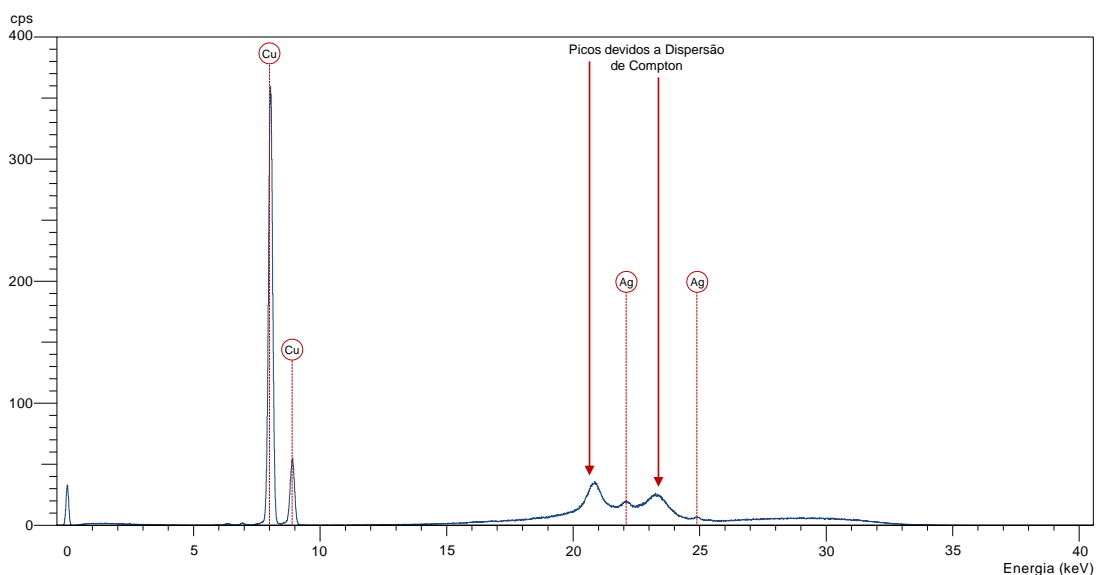
Figura A.8: Espectros obtidos pela análise da partícula de cobre C11000.  
Perfis de varrimento: A – *Geological Majors*; B - *Medium Elements*; C - *Very Heavy Elements*.

**C17200**

**A**



**B**



**C**

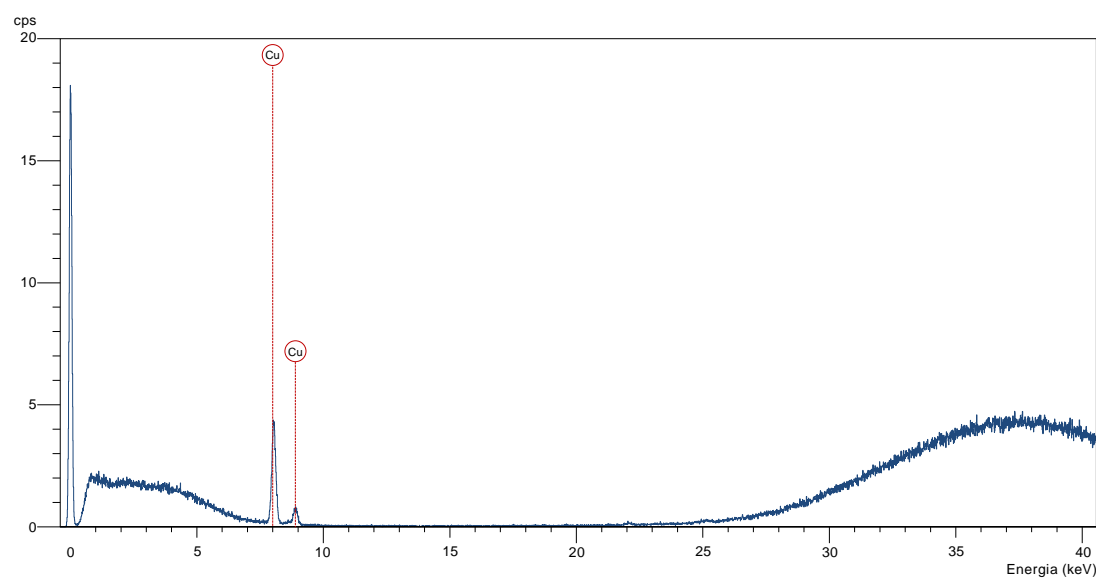


Figura A.9: Espectros obtidos pela análise da partícula de cobre C17200.  
Perfis de varrimento: A – *Geological Majors*; B - *Medium Elements*; C - *Very Heavy Elements*.

## Ligas de Alumínio

### Al2024 – T3

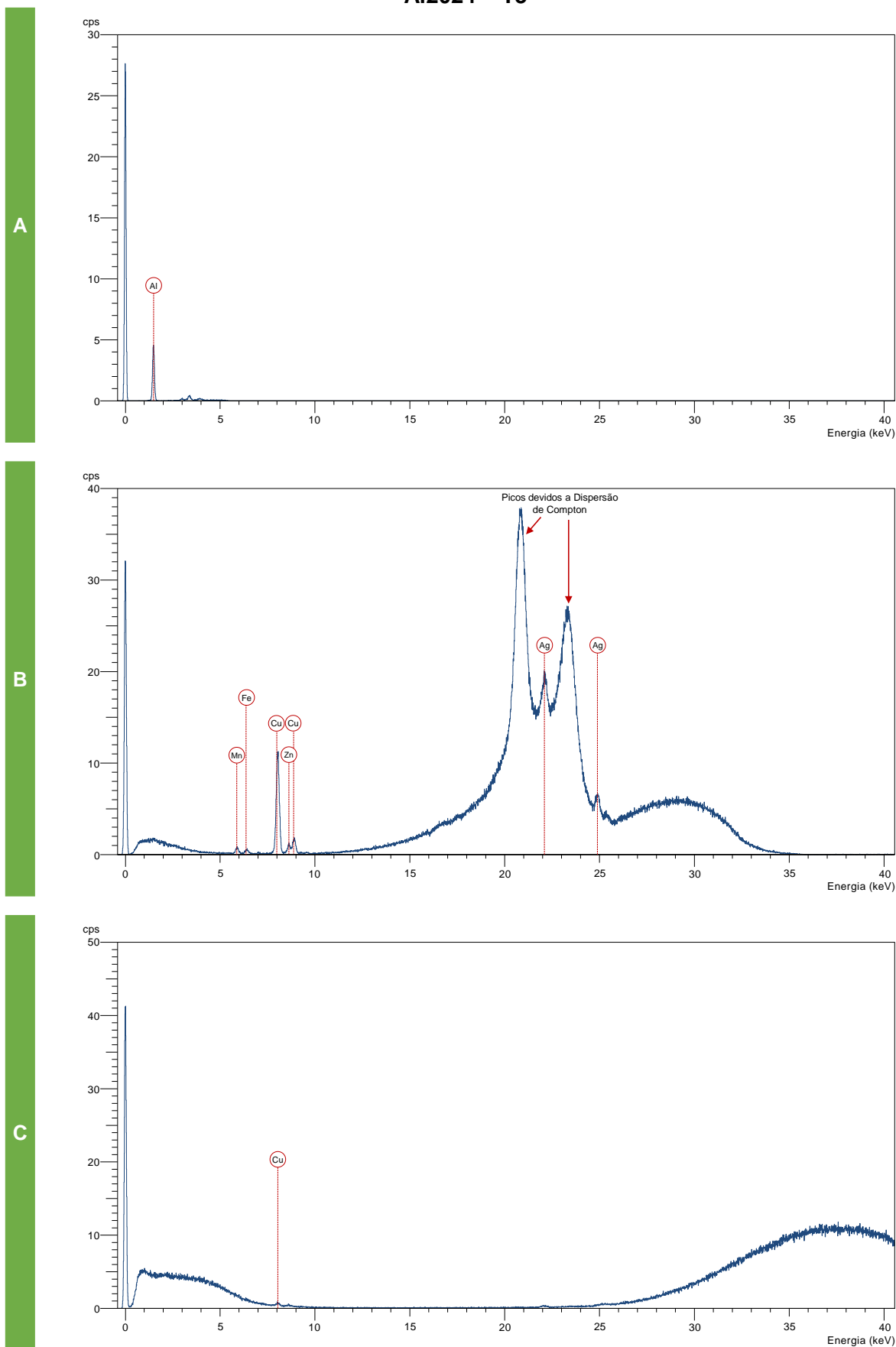


Figura A.10: Espectros obtidos pela análise da partícula de alumínio Al2024-T3. Perfis de varrimento: A – *Very Light Elements*; B - *Medium Elements*; C - *Very Heavy Elements*.

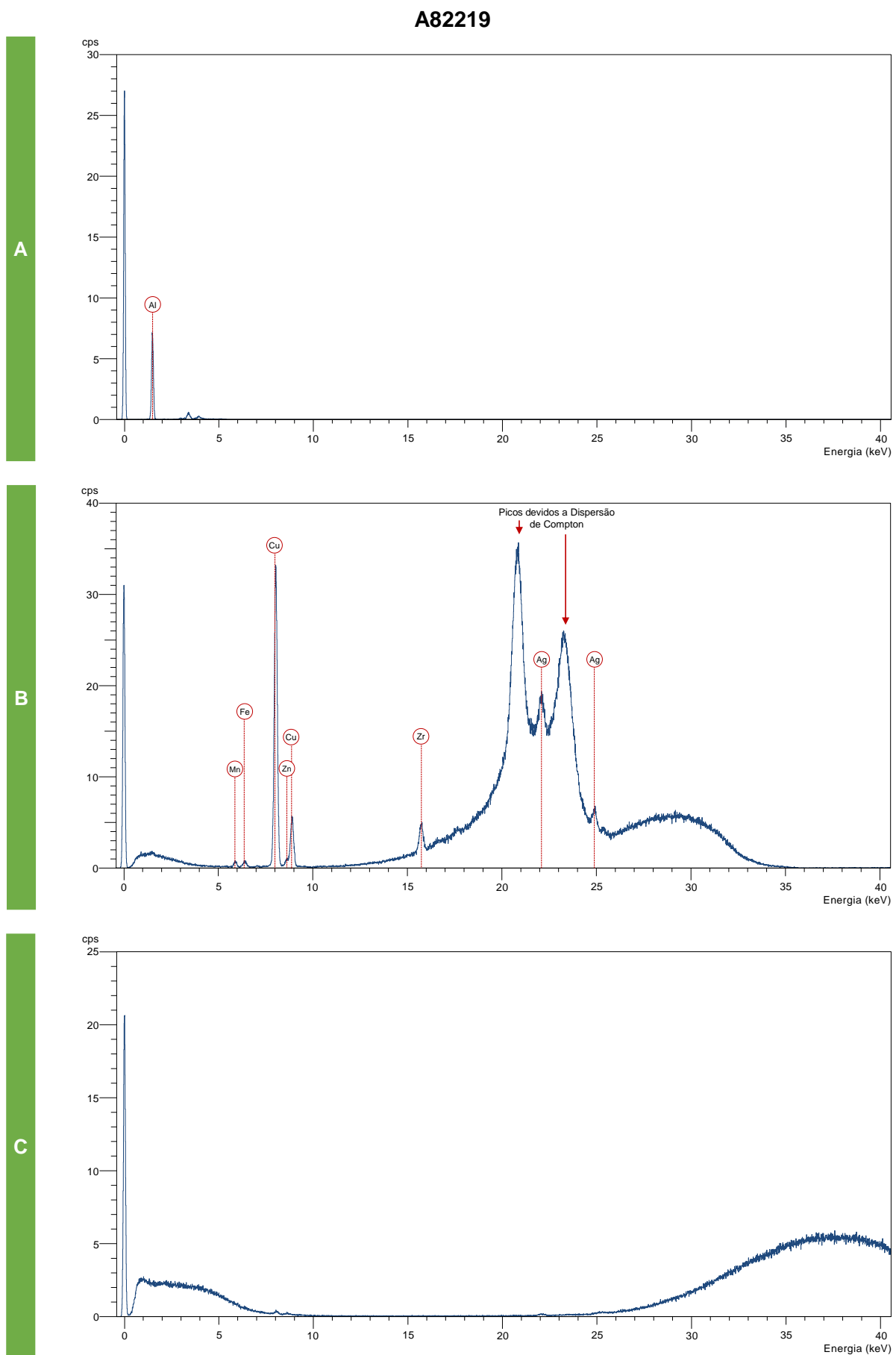


Figura A.11: Espectros obtidos pela análise da partícula de alumínio A82219.  
Perfis de varrimento: A – *Very Light Elements*; B - *Medium Elements*; C - *Very Heavy Elements*.

## Apêndice B: RESULTADOS PARA SELEÇÃO DE MÉTODOS

A seleção do melhor método para a quantificação dos elementos presentes nas ligas envolve a análise da amostra de estudo (12 partículas: 8 aços, 2 cobres e 2 alumínio) pelos vários métodos TOP e TOP\* e pelo método inscrito no MPS, *Oxford Metals Majors + Traces*. Os resultados dessas análises encontram-se nas Tabelas B.1 a B.8. As quantificações dentro de especificação encontram-se a negrito e a verde.

Nas Tabelas B.9 a B.12, os resultados são analisados segundo os dois critérios de seleção do melhor método: 1) quantificações dentro de especificação, considerando a totalidade dos analitos de cada método e 2) quantificações dentro de especificação, considerando apenas os analitos marcadores (especificação do elemento com limite mínimo definido) de cada liga metálica.

A produção dos gráficos das Figuras B.1 a B.3 permite uma visualização mais expedita desta avaliação, por critérios, e suporta a pontuação final de cada método a utilizar nas análises de cada tipo de liga. A pontuação final considera uma ponderação de 70% para as quantificações dentro de especificação, considerando a totalidade dos analitos e 30% para as quantificações dentro de especificação, considerando apenas os analitos marcadores.

Tabela B.1: Composição química apurada por cada método para partículas de ligas de alumínio (Al2024 – T3 e A82219)

|              | Método TOP* |            |            |            | Método TOP |            |            |            | Método Oxford          |    | Valores de Especificação |        |
|--------------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------------------|----|--------------------------|--------|
|              | ( - - )     | ( + - )    | ( - + )    | ( + + )    | ( - - )    | ( + - )    | ( - + )    | ( + + )    | Metals Majors + Traces |    | Min.                     | Máx.   |
| AI 2024 - T3 |             |            |            |            |            |            |            |            |                        |    | AI 2024 - T3             |        |
| Mg           | 0 Wt %      | 0,70 Wt %  | 0,29 Wt %  | 1,19 Wt %  | 2,66 Wt %  | 2,01 Wt %  | 3,21 Wt %  | 2,03 Wt %  | 927 ppm                | Mg | 1,20%                    | 1,80%  |
| Al           | 96,12 Wt %  | 95,45 Wt % | 95,68 Wt % | 95,04 Wt % | 90,69 Wt % | 91,16 Wt % | 89,9 Wt %  | 91,15 Wt % | 95,4 Wt %              | Al | 90,70%                   | 94,70% |
| Si           | 0 Wt %      | 0 Wt %     | 0,27 Wt %  | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 847 ppm    | 0,11 Wt %  | 755 ppm    | 0 Wt %                 | Si | -                        | 0,50%  |
| Ti           | 895 ppm     | 721 ppm    | 0 Wt %     | 30 ppm     | 409 ppm    | 453 ppm    | 502 ppm    | 415 ppm    | 166 ppm                | Ti | -                        | 0,15%  |
| V            | 0 Wt %      | 505 ppm    | 389 ppm    | 340 ppm    | 187 ppm    | 179 ppm    | 540 ppm    | 4 ppm      | 45 ppm                 | V  | -                        | -      |
| Cr           | 345 ppm     | 0 Wt %     | 96 ppm     | 28 ppm     | 274 ppm    | 148 ppm    | 348 ppm    | 73 ppm     | 129 ppm                | Cr | -                        | 0,10%  |
| Mn           | 0,50 Wt %   | 0,50 Wt %  | 0,45 Wt %  | 0,50 Wt %  | 0,74 Wt %  | 0,73 Wt %  | 0,68 Wt %  | 0,69 Wt %  | 0,55 Wt %              | Mn | 0,30%                    | 0,90%  |
| Fe           | 0,17 Wt %   | 0,20 Wt %  | 0,19 Wt %  | 0,18 Wt %  | 0,24 Wt %  | 0,26 Wt %  | 0,22 Wt %  | 0,22 Wt %  | 0,18 Wt %              | Fe | -                        | 0,50%  |
| Co           | 2 ppm       | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 18 ppm     | 7 ppm      | 80 ppm     | 0 Wt %     | 3 ppm      | 66 ppm                 | Co | -                        | -      |
| Ni           | 183 ppm     | 110 ppm    | 45 ppm     | 65 ppm     | 0 Wt %     | 167 ppm    | 270 ppm    | 154 ppm    | 91 ppm                 | Ni | -                        | -      |
| Cu           | 2,86 Wt %   | 2,81 Wt %  | 2,80 Wt %  | 2,74 Wt %  | 5,17 Wt %  | 5,18 Wt %  | 4,95 Wt %  | 5,07 Wt %  | 3,05 Wt %              | Cu | 3,80%                    | 4,90%  |
| Zn           | 461 ppm     | 304 ppm    | 0,15 Wt %  | 0,12 Wt %  | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0,21 Wt %  | 0,19 Wt %  | 0,21 Wt %              | Zn | -                        | 0,25%  |
| Nb           | 0 Wt %      | 77 ppm     | 154 ppm    | 0 Wt %     | 205 ppm    | 206 ppm    | 160 ppm    | 18 ppm     | 27 ppm                 | Nb | -                        | -      |
| Mo           | 49 ppm      | 95 ppm     | 34 ppm     | 53 ppm     | 116 ppm    | 184 ppm    | 241 ppm    | 175 ppm    | 183 ppm                | Mo | -                        | -      |
| Ag           | 694 ppm     | 833 ppm    | 502 ppm    | 835 ppm    | 0,20 Wt %  | 0,23 Wt %  | 0,17 Wt %  | 0,23 Wt %  | -                      | Ag | -                        | -      |
| Sn           | 708 ppm     | 412 ppm    | 449 ppm    | 859 ppm    | 0,14 Wt %  | 0,13 Wt %  | 0,19 Wt %  | 0,18 Wt %  | 758 ppm                | Sn | -                        | -      |
| W            | 168 ppm     | 324 ppm    | 22 ppm     | 109 ppm    | 433 ppm    | 945 ppm    | 0,15 Wt %  | 805 ppm    | 39 ppm                 | W  | -                        | -      |
| A82219       |             |            |            |            |            |            |            |            |                        |    | A82219                   |        |
| Mg           | 0 Wt %      | 0 Wt %     | 0,26 Wt %  | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0,58 Wt %  | 0 Wt %     | 0,93 Wt %  | 0,57 Wt %              | Mg | -                        | 0,10%  |
| Al           | 94,91 Wt %  | 94,31 Wt % | 94,45 Wt % | 95,02 Wt % | 91,32 Wt % | 91,07 Wt % | 91,62 Wt % | 90,23 Wt % | 92,06 Wt %             | Al | 97,55%                   | 99,20% |
| Si           | 818 ppm     | 0,47 Wt %  | 0,59 Wt %  | 0,22 Wt %  | 0 Wt %     | 719 ppm    | 0,13 Wt %  | 875 ppm    | 0 Wt %                 | Si | -                        | 0,70%  |
| Ti           | 0,17 Wt %   | 783 ppm    | 985 ppm    | 764 ppm    | 542 ppm    | 541 ppm    | 483 ppm    | 754 ppm    | 279 ppm                | Ti | -                        | -      |
| V            | 0,13 Wt %   | 751 ppm    | 469 ppm    | 453 ppm    | 821 ppm    | 854 ppm    | 671 ppm    | 0,11 Wt %  | 604 ppm                | V  | -                        | -      |
| Cr           | 131 ppm     | 172 ppm    | 509 ppm    | 408 ppm    | 129 ppm    | 175 ppm    | 43 ppm     | 34 ppm     | 81 ppm                 | Cr | -                        | -      |
| Mn           | 0,28 Wt %   | 0,34 Wt %  | 0,24 Wt %  | 0,29 Wt %  | 0,37 Wt %  | 0,36 Wt %  | 0,34 Wt %  | 0,37 Wt %  | 0,26 Wt %              | Mn | -                        | 0,10%  |
| Fe           | 0,19 Wt %   | 0,22 Wt %  | 0,15 Wt %  | 0,16 Wt %  | 0,20 Wt %  | 0,19 Wt %  | 0,18 Wt %  | 0,20 Wt %  | 0,17 Wt %              | Fe | -                        | 0,70%  |
| Co           | 130 ppm     | 0 Wt %     | 112 ppm    | 50 ppm     | 53 ppm     | 52 ppm     | 0 Wt %     | 35 ppm     | 0 Wt %                 | Co | -                        | -      |
| Ni           | 31 ppm      | 179 ppm    | 36 ppm     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 64 ppm     | 201 ppm    | 183 ppm    | 40 ppm                 | Ni | -                        | -      |
| Cu           | 3,95 Wt %   | 4,20 Wt %  | 3,77 Wt %  | 3,71 Wt %  | 7,35 Wt %  | 6,99 Wt %  | 6,80 Wt %  | 7,17 Wt %  | 5,62 Wt %              | Cu | -                        | 0,10%  |
| Zn           | 0 Wt %      | 0 Wt %     | 0,14 Wt %  | 0,12 Wt %  | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0,11 Wt %  | 0,15 Wt %  | 974 ppm                | Zn | 0,80%                    | 1,30%  |
| Nb           | 0 Wt %      | 0 Wt %     | 11 ppm     | 0 Wt %     | 202 ppm    | 114 ppm    | 269 ppm    | 135 ppm    | 84 ppm                 | Nb | -                        | -      |
| Mo           | 48 ppm      | 57 ppm     | 92 ppm     | 93 ppm     | 55 ppm     | 140 ppm    | 164 ppm    | 153 ppm    | 64 ppm                 | Mo | -                        | -      |
| Ag           | 0,14 Wt %   | 0,14 Wt %  | 920 ppm    | 0,12 Wt %  | 0,22 Wt %  | 0,25 Wt %  | 0,22 Wt %  | 0,35 Wt %  | -                      | Ag | -                        | -      |
| Sn           | 977 ppm     | 0,12 Wt %  | 640 ppm    | 0,16 Wt %  | 0,31 Wt %  | 0,22 Wt %  | 0,29 Wt %  | 0,23 Wt %  | 385 ppm                | Sn | -                        | -      |
| W            | 131 ppm     | 62 ppm     | 199 ppm    | 210 ppm    | 488 ppm    | 767 ppm    | 0,13 Wt %  | 420 ppm    | 0 Wt %                 | W  | -                        | -      |

Tabela B.2: Composição química apurada por cada método para partículas de ligas de cobre (C11000 e C17200)

|               | Método TOP* |            |            |            | Método TOP |            |            |            | Método Oxford          |               | Valores de Especificação |         |
|---------------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------------------|---------------|--------------------------|---------|
|               | (- - -)     | (+ - -)    | (- + -)    | (+ + -)    | (- - -)    | (+ - -)    | (- + -)    | (+ + -)    | Metals Majors + Traces |               | Min.                     | Máx.    |
| <b>C11000</b> |             |            |            |            |            |            |            |            |                        | <b>C11000</b> |                          |         |
| Mg            | 0,90 Wt %   | 0 Wt %     | 2,85 Wt %  | 1,55 Wt %  | 0 Wt %     | 0,86 Wt %  | 0,48 Wt %  | 23 ppm     | 0 Wt %                 | Mg            | -                        | -       |
| Al            | 405 ppm     | 0,25 Wt %  | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0,12 Wt %  | 0,21 Wt %  | 5 ppm      | 3,55 Wt %              | Al            | -                        | -       |
| Si            | 0,24 Wt %   | 0,13 Wt %  | 0 Wt %     | 0,18 Wt %  | 948 ppm    | 624 ppm    | 359 ppm    | 7 ppm      | 0 Wt %                 | Si            | -                        | -       |
| Ti            | 0 Wt %      | 235 ppm    | 0,10 Wt %  | 474 ppm    | 239 ppm    | 243 ppm    | 289 ppm    | 253 ppm    | 157 ppm                | Ti            | -                        | -       |
| V             | 842 ppm     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 174 ppm    | 0 Wt %     | 381 ppm    | 0 Wt %     | 93 ppm                 | V             | -                        | -       |
| Cr            | 121 ppm     | 169 ppm    | 253 ppm    | 296 ppm    | 283 ppm    | 21 ppm     | 308 ppm    | 167 ppm    | 0 Wt %                 | Cr            | -                        | -       |
| Mn            | 0,11 Wt %   | 0,13 Wt %  | 0,17 Wt %  | 922 ppm    | 259 ppm    | 299 ppm    | 172 ppm    | 177 ppm    | 0 Wt %                 | Mn            | -                        | -       |
| Fe            | 0,16 Wt %   | 0,14 Wt %  | 0,11 Wt %  | 0,15 Wt %  | 0,11 Wt %  | 0,13 Wt %  | 0,13 Wt %  | 0,13 Wt %  | 244 ppm                | Fe            | -                        | -       |
| Co            | 65 ppm      | 149 ppm    | 156 ppm    | 48 ppm     | 120 ppm    | 51 ppm     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 11 ppm                 | Co            | -                        | -       |
| Ni            | 0 Wt %      | 0 Wt %     | 2 ppm      | 0 Wt %     | 422 ppm    | 353 ppm    | 0,14 Wt %  | 0,12 Wt %  | 22 ppm                 | Ni            | -                        | -       |
| Cu            | 96,35 Wt %  | 97,48 Wt % | 94,81 Wt % | 96,14 Wt % | 97,65 Wt % | 96,74 Wt % | 96,27 Wt % | 96,85 Wt % | 94,14 Wt %             | Cu            | 99,90%                   | 100,00% |
| Zn            | 0 Wt %      | 0 Wt %     | 0,30 Wt %  | 0,25 Wt %  | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0,35 Wt %  | 0,40 Wt %  | 728 ppm                | Zn            | -                        | -       |
| Nb            | 0 Wt %      | 0 Wt %     | 806 ppm    | 0 Wt %     | 370 ppm    | 446 ppm    | 879 ppm    | 575 ppm    | 544 ppm                | Nb            | -                        | -       |
| Mo            | 0,14 Wt %   | 913 ppm    | 183 ppm    | 694 ppm    | 0 Wt %     | 860 ppm    | 0,18 Wt %  | 638 ppm    | 522 ppm                | Mo            | -                        | -       |
| Ag            | 0,91 Wt %   | 0,97 Wt %  | 0,89 Wt %  | 0,81 Wt %  | 0,77 Wt %  | 1,01 Wt %  | 0,91 Wt %  | 0,91 Wt %  | -                      | Ag            | -                        | -       |
| Sn            | 0,77 Wt %   | 0,46 Wt %  | 0,63 Wt %  | 0,66 Wt %  | 0,96 Wt %  | 0,50 Wt %  | 0,80 Wt %  | 1,05 Wt %  | 0,50 Wt %              | Sn            | -                        | -       |
| W             | 0,28 Wt %   | 0,29 Wt %  | 0 Wt %     | 150 ppm    | 0,23 Wt %  | 0,35 Wt %  | 0,29 Wt %  | 0,36 Wt %  | 734 ppm                | W             | -                        | -       |
| <b>C17200</b> |             |            |            |            |            |            |            |            |                        | <b>C17200</b> |                          |         |
| Mg            | 0,74 Wt %   | 0,41 Wt %  | 0 Wt %     | 0,36 Wt %  | 966 ppm    | 485 ppm    | 0,11 Wt %  | 0,28 Wt %  | 0,16 Wt %              | Mg            | -                        | -       |
| Al            | 0,10 Wt %   | 0,12 Wt %  | 0 Wt %     | 0,17 Wt %  | 0,13 Wt %  | 916 ppm    | 0 Wt %     | 0,14 Wt %  | 202 ppm                | Al            | -                        | -       |
| Si            | 0,28 Wt %   | 0,22 Wt %  | 0 Wt %     | 0,19 Wt %  | 787 ppm    | 0,12 Wt %  | 16 ppm     | 0,11 Wt %  | 0,22 Wt %              | Si            | -                        | -       |
| Ti            | 0 Wt %      | 310 ppm    | 0 Wt %     | 408 ppm    | 115 ppm    | 95 ppm     | 43 ppm     | 115 ppm    | 85 ppm                 | Ti            | -                        | -       |
| V             | 0 Wt %      | 0 Wt %     | 546 ppm    | 0 Wt %     | 188 ppm    | 3 ppm      | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %                 | V             | -                        | -       |
| Cr            | 321 ppm     | 220 ppm    | 65 ppm     | 174 ppm    | 156 ppm    | 54 ppm     | 0 Wt %     | 25 ppm     | 0 Wt %                 | Cr            | -                        | -       |
| Mn            | 485 ppm     | 621 ppm    | 725 ppm    | 652 ppm    | 148 ppm    | 212 ppm    | 48 ppm     | 219 ppm    | 76 ppm                 | Mn            | -                        | -       |
| Fe            | 0,16 Wt %   | 0,15 Wt %  | 0,17 Wt %  | 0,15 Wt %  | 0,14 Wt %  | 0,13 Wt %  | 0,15 Wt %  | 0,14 Wt %  | 0,11 Wt %              | Fe            | Co+Ni+Fe ≤ 0,6 %         |         |
| Co            | 0,24 Wt %   | 0,24 Wt %  | 0,24 Wt %  | 0,23 Wt %  | 0,26 Wt %  | 0,25 Wt %  | 0,24 Wt %  | 0,25 Wt %  | 0,30 Wt %              | Co            | Co+Ni ≥ 0,2 %            |         |
| Ni            | 715 ppm     | 509 ppm    | 489 ppm    | 263 ppm    | 599 ppm    | 488 ppm    | 0,21 Wt %  | 0,17 Wt %  | 817 ppm                | Ni            |                          |         |
| Cu            | 97,62 Wt %  | 97,73 Wt % | 98,31 Wt % | 97,87 Wt % | 98,10 Wt % | 98,36 Wt % | 97,99 Wt % | 97,22 Wt % | 92,35 Wt %             | Cu            | 97,00%                   | 99,80%  |
| Zn            | 0 Wt %      | 0 Wt %     | 0,16 Wt %  | 0,14 Wt %  | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0,30 Wt %  | 0,34 Wt %  | 727 ppm                | Zn            | -                        | -       |
| Nb            | 0,12 Wt %   | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 341 ppm    | 644 ppm    | 356 ppm    | 281 ppm                | Nb            | -                        | -       |
| Mo            | 209 ppm     | 326 ppm    | 424 ppm    | 407 ppm    | 447 ppm    | 353 ppm    | 286 ppm    | 530 ppm    | 535 ppm                | Mo            | -                        | -       |
| Ag            | 0,22 Wt %   | 0,44 Wt %  | 0,33 Wt %  | 0,35 Wt %  | 0,47 Wt %  | 0,46 Wt %  | 0,42 Wt %  | 0,58 Wt %  | -                      | Ag            | -                        | -       |
| Sn            | 0,16 Wt %   | 0,27 Wt %  | 0,51 Wt %  | 0,30 Wt %  | 0,32 Wt %  | 0,29 Wt %  | 0,31 Wt %  | 0,43 Wt %  | 0,19 Wt %              | Sn            | -                        | -       |
| W             | 0,19 Wt %   | 0,22 Wt %  | 588 ppm    | 530 ppm    | 0,24 Wt %  | 934 ppm    | 0,17 Wt %  | 0,22 Wt %  | 0,14 Wt %              | W             | -                        | -       |

Tabela B.3: Composição química apurada pelos métodos TOP\* para partículas de aços 17-4PH, AISI52100, 40CDV12

|            | Método TOP* |            |            |            |            |            |            |            | Método Oxford          |            | Valores de Especificação |        |
|------------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------------------|------------|--------------------------|--------|
|            | ( - - - )   | ( + - - )  | ( - + - )  | ( + + - )  | ( - - + )  | ( + - + )  | ( - + + )  | ( + + + )  | Metals Majors + Traces |            | Min.                     | Máx.   |
| 17-4 PH    |             |            |            |            |            |            |            |            |                        | 17-4 PH    |                          |        |
| Mg         | 1,44 Wt %   | 1,68 Wt %  | 1,98 Wt %  | 2,85 Wt %  | 188 ppm    | 76 ppm     | 416 ppm    | 421 ppm    | 0 Wt %                 | Mg         | -                        | -      |
| Al         | 1,72 Wt %   | 2,29 Wt %  | 2,25 Wt %  | 2,13 Wt %  | 216 ppm    | 328 ppm    | 245 ppm    | 310 ppm    | 2,07 Wt %              | Al         | -                        | -      |
| Si         | 0 Wt %      | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %                 | Si         | -                        | 1,00%  |
| Ti         | 0 Wt %      | 190 ppm    | 0 Wt %     | 468 ppm    | 6 ppm      | 13 ppm     | 15 ppm     | 12 ppm     | 385 ppm                | Ti         | -                        | -      |
| V          | 963 ppm     | 513 ppm    | 935 ppm    | 387 ppm    | 0,13 Wt %  | 728 ppm    | 298 ppm    | 710 ppm    | 448 ppm                | V          | -                        | -      |
| Cr         | 14,96 Wt %  | 15,13 Wt % | 15,26 Wt % | 15,44 Wt % | 15,04 Wt % | 15,04 Wt % | 15,16 Wt % | 15,27 Wt % | 13,93 Wt %             | Cr         | 15,00%                   | 17,50% |
| Mn         | 2,44 Wt %   | 2,42 Wt %  | 0,58 Wt %  | 0,40 Wt %  | 0,77 Wt %  | 0,75 Wt %  | 0,82 Wt %  | 0,69 Wt %  | 0,26 Wt %              | Mn         | -                        | 1,00%  |
| Fe         | 68,9 Wt %   | 68,16 Wt % | 69,63 Wt % | 69,31 Wt % | 83,68 Wt % | 83,74 Wt % | 83,61 Wt % | 83,54 Wt % | 74,21 Wt %             | Fe         | 69,41%                   | 79,00% |
| Co         | 0 Wt %      | 0 Wt %     | 0,17 Wt %  | 926 ppm    | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 14 ppm     | 12 ppm     | 0,46 Wt %              | Co         | -                        | -      |
| Ni         | 5,79 Wt %   | 5,63 Wt %  | 4,34 Wt %  | 4,39 Wt %  | 861 ppm    | 831 ppm    | 669 ppm    | 675 ppm    | 4,26 Wt %              | Ni         | 3,00%                    | 5,00%  |
| Cu         | 3,11 Wt %   | 3,03 Wt %  | 3,52 Wt %  | 3,51 Wt %  | 486 ppm    | 455 ppm    | 519 ppm    | 523 ppm    | 3,24 Wt %              | Cu         | 3,00%                    | 5,00%  |
| Zn         | 0,17 Wt %   | 0,14 Wt %  | 0,50 Wt %  | 0,42 Wt %  | 25 ppm     | 27 ppm     | 60 ppm     | 53 ppm     | 0,32 Wt %              | Zn         | -                        | -      |
| Nb         | 0,33 Wt %   | 0,29 Wt %  | 0,38 Wt %  | 0,34 Wt %  | 34 ppm     | 50 ppm     | 23 ppm     | 39 ppm     | 0,31 Wt %              | Nb         | -                        | 0,45%  |
| Mo         | 0,15 Wt %   | 0,15 Wt %  | 0,21 Wt %  | 0,16 Wt %  | 0,19 Wt %  | 0,21 Wt %  | 0,17 Wt %  | 0,21 Wt %  | 0,13 Wt %              | Mo         | -                        | 0,50%  |
| Ag         | 0,53 Wt %   | 0,55 Wt %  | 0,64 Wt %  | 0,49 Wt %  | 82 ppm     | 81 ppm     | 63 ppm     | 77 ppm     | - -                    | Ag         | -                        | -      |
| Sn         | 0,21 Wt %   | 0,33 Wt %  | 0,40 Wt %  | 0,34 Wt %  | 24 ppm     | 24 ppm     | 54 ppm     | 45 ppm     | 0,39 Wt %              | Sn         | -                        | -      |
| W          | 0,15 Wt %   | 0,13 Wt %  | 436 ppm    | 400 ppm    | 4 ppm      | 7 ppm      | 7 ppm      | 8 ppm      | 386 ppm                | W          | -                        | -      |
| AISI 52100 |             |            |            |            |            |            |            |            |                        | AISI 52100 |                          |        |
| Mg         | 2,47 Wt %   | 2,13 Wt %  | 0 Wt %     | 0,16 Wt %  | 138 ppm    | 137 ppm    | 326 ppm    | 196 ppm    | 183 ppm                | Mg         | -                        | -      |
| Al         | 2,07 Wt %   | 1,71 Wt %  | 1,54 Wt %  | 1,63 Wt %  | 93 ppm     | 145 ppm    | 280 ppm    | 165 ppm    | 1,22 Wt %              | Al         | -                        | 0,05%  |
| Si         | 0,30 Wt %   | 0,24 Wt %  | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 133 ppm    | 28 ppm     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %                 | Si         | 0,15%                    | 0,35%  |
| Ti         | 235 ppm     | 474 ppm    | 33 ppm     | 875 ppm    | 1 ppm      | 0 Wt %     | 10 ppm     | 14 ppm     | 433 ppm                | Ti         | -                        | -      |
| V          | 0 Wt %      | 0 Wt %     | 183 ppm    | 87 ppm     | 0 Wt %     | 498 ppm    | 0 Wt %     | 146 ppm    | 0 Wt %                 | V          | -                        | -      |
| Cr         | 1,30 Wt %   | 1,34 Wt %  | 1,42 Wt %  | 1,44 Wt %  | 1,19 Wt %  | 1,21 Wt %  | 1,24 Wt %  | 1,27 Wt %  | 1,28 Wt %              | Cr         | 1,35%                    | 1,60%  |
| Mn         | 0,75 Wt %   | 0,80 Wt %  | 0,47 Wt %  | 0,50 Wt %  | 0,21 Wt %  | 0,21 Wt %  | 0,91 Wt %  | 0,74 Wt %  | 0,30 Wt %              | Mn         | 0,25%                    | 0,45%  |
| Fe         | 89,54 Wt %  | 90,5 Wt %  | 94,00 Wt % | 92,95 Wt % | 98,45 Wt % | 98,41 Wt % | 97,70 Wt % | 97,83 Wt % | 94,24 Wt %             | Fe         | 95,81%                   | 97,32% |
| Co         | 0 Wt %      | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 423 ppm    | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 26 ppm     | 12 ppm     | 0,24 Wt %              | Co         | -                        | -      |
| Ni         | 0,56 Wt %   | 0,43 Wt %  | 897 ppm    | 400 ppm    | 64 ppm     | 55 ppm     | 3 ppm      | 11 ppm     | 0,16 Wt %              | Ni         | -                        | 0,25%  |
| Cu         | 1,07 Wt %   | 1,03 Wt %  | 0,86 Wt %  | 1,02 Wt %  | 131 ppm    | 103 ppm    | 116 ppm    | 112 ppm    | 0,71 Wt %              | Cu         | -                        | 0,30%  |
| Zn         | 0,51 Wt %   | 0,44 Wt %  | 0,46 Wt %  | 0,64 Wt %  | 63 ppm     | 44 ppm     | 71 ppm     | 57 ppm     | 0,52 Wt %              | Zn         | -                        | -      |
| Nb         | 728 ppm     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 426 ppm    | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 14 ppm     | 0 Wt %     | 614 ppm                | Nb         | -                        | -      |
| Mo         | 9 ppm       | 778 ppm    | 384 ppm    | 702 ppm    | 688 ppm    | 556 ppm    | 506 ppm    | 729 ppm    | 394 ppm                | Mo         | -                        | 0,10%  |
| Ag         | 0,95 Wt %   | 0,80 Wt %  | 0,62 Wt %  | 0,85 Wt %  | 88 ppm     | 70 ppm     | 86 ppm     | 94 ppm     | - -                    | Ag         | -                        | -      |
| Sn         | 0,25 Wt %   | 0,33 Wt %  | 0,39 Wt %  | 0,52 Wt %  | 56 ppm     | 43 ppm     | 59 ppm     | 37 ppm     | 0,43 Wt %              | Sn         | -                        | -      |
| W          | 0,13 Wt %   | 0,12 Wt %  | 839 ppm    | 0 Wt %     | 38 ppm     | 0 Wt %     | 28 ppm     | 1 ppm      | 0,15 Wt %              | W          | -                        | -      |
| 40CDV12    |             |            |            |            |            |            |            |            |                        | 40CDV12    |                          |        |
| Mg         | 2,10 Wt %   | 0 Wt %     | 3,75 Wt %  | 3,94 Wt %  | 0 Wt %     | 229 ppm    | 709 ppm    | 467 ppm    | 3,01 Wt %              | Mg         | -                        | -      |
| Al         | 0,90 Wt %   | 1,45 Wt %  | 0,95 Wt %  | 2,59 Wt %  | 437 ppm    | 159 ppm    | 519 ppm    | 498 ppm    | 3,32 Wt %              | Al         | -                        | -      |
| Si         | 0 Wt %      | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 95 ppm     | 12 ppm     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %                 | Si         | -                        | 0,40%  |
| Ti         | 0,11 Wt %   | 234 ppm    | 419 ppm    | 0,10 Wt %  | 27 ppm     | 7 ppm      | 1 ppm      | 28 ppm     | 161 ppm                | Ti         | -                        | -      |
| V          | 0,19 Wt %   | 0,21 Wt %  | 0,16 Wt %  | 0,20 Wt %  | 0,17 Wt %  | 0,23 Wt %  | 0,22 Wt %  | 0,18 Wt %  | 0,17 Wt %              | V          | 0,15%                    | 0,25%  |
| Cr         | 3,25 Wt %   | 3,33 Wt %  | 3,40 Wt %  | 3,33 Wt %  | 3,23 Wt %  | 3,13 Wt %  | 3,13 Wt %  | 3,16 Wt %  | 3,04 Wt %              | Cr         | 3,00%                    | 3,50%  |
| Mn         | 1,15 Wt %   | 1,18 Wt %  | 0,62 Wt %  | 0,61 Wt %  | 0,39 Wt %  | 0,33 Wt %  | 1,13 Wt %  | 1,18 Wt %  | 0,45 Wt %              | Mn         | 0,40%                    | 0,70%  |
| Fe         | 84,93 Wt %  | 88,18 Wt % | 85,86 Wt % | 82,37 Wt % | 95,04 Wt % | 95,14 Wt % | 94,29 Wt % | 94,27 Wt % | 82,36 Wt %             | Fe         | 93,56%                   | 95,30% |
| Co         | 0 Wt %      | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 802 ppm    | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 28 ppm     | 19 ppm     | 0,48 Wt %              | Co         | -                        | -      |
| Ni         | 0,38 Wt %   | 0,37 Wt %  | 0,15 Wt %  | 620 ppm    | 73 ppm     | 55 ppm     | 15 ppm     | 7 ppm      | 0,37 Wt %              | Ni         | -                        | -      |
| Cu         | 4,39 Wt %   | 3,16 Wt %  | 2,59 Wt %  | 3,76 Wt %  | 557 ppm    | 554 ppm    | 423 ppm    | 604 ppm    | 3,74 Wt %              | Cu         | -                        | -      |
| Zn         | 0,43 Wt %   | 0,32 Wt %  | 0,46 Wt %  | 0,70 Wt %  | 65 ppm     | 49 ppm     | 76 ppm     | 107 ppm    | 0,79 Wt %              | Zn         | -                        | -      |
| Nb         | 0,14 Wt %   | 288 ppm    | 0,11 Wt %  | 0,11 Wt %  | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 510 ppm                | Nb         | -                        | -      |
| Mo         | 0,80 Wt %   | 0,82 Wt %  | 0,77 Wt %  | 0,79 Wt %  | 1,03 Wt %  | 1,05 Wt %  | 1,04 Wt %  | 1,01 Wt %  | 0,88 Wt %              | Mo         | 0,80%                    | 1,10%  |
| Ag         | 0,80 Wt %   | 0,62 Wt %  | 0,68 Wt %  | 0,78 Wt %  | 72 ppm     | 66 ppm     | 72 ppm     | 100 ppm    | - -                    | Ag         | -                        | -      |
| Sn         | 0,21 Wt %   | 0,20 Wt %  | 0,36 Wt %  | 0,45 Wt %  | 32 ppm     | 40 ppm     | 48 ppm     | 86 ppm     | 0,31 Wt %              | Sn         | -                        | -      |
| W          | 0,22 Wt %   | 0,11 Wt %  | 952 ppm    | 0,13 Wt %  | 51 ppm     | 25 ppm     | 8 ppm      | 36 ppm     | 0,14 Wt %              | W          | -                        | -      |

Tabela B.4: Composição química apurada pelos métodos TOP para partículas de aços 17-4PH, AISI52100, 40CDV12

|            | Método TOP |            |            |            |            |            |            |            | Método Oxford          |            | Valores de Especificação |        |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------------------|------------|--------------------------|--------|
|            | ( - - - )  | ( + - - )  | ( - + - )  | ( + + - )  | ( - - + )  | ( + - + )  | ( - + + )  | ( + + + )  | Metals Majors + Traces |            | Min.                     | Máx.   |
| 17-4 PH    |            |            |            |            |            |            |            |            |                        | 17-4 PH    |                          |        |
| Mg         | 463 ppm    | 0,27 Wt %  | 1,37 Wt %  | 0,27 Wt %  | 57 ppm     | 0 Wt %     | 79 ppm     | 12 ppm     | 0 Wt %                 | Mg         | -                        | -      |
| Al         | 0,37 Wt %  | 0,47 Wt %  | 0,66 Wt %  | 0,50 Wt %  | 126 ppm    | 81 ppm     | 70 ppm     | 59 ppm     | 2,07 Wt %              | Al         | -                        | -      |
| Si         | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 713 ppm    | 323 ppm    | 131 ppm    | 9 ppm      | 42 ppm     | 18 ppm     | 0 Wt %                 | Si         | -                        | 1,00%  |
| Ti         | 214 ppm    | 290 ppm    | 293 ppm    | 295 ppm    | 9 ppm      | 7 ppm      | 5 ppm      | 6 ppm      | 385 ppm                | Ti         | -                        | -      |
| V          | 802 ppm    | 611 ppm    | 0,11 Wt %  | 0,10 Wt %  | 793 ppm    | 659 ppm    | 0,12 Wt %  | 0,11 Wt %  | 448 ppm                | V          | -                        | -      |
| Cr         | 14,03 Wt % | 13,98 Wt % | 13,05 Wt % | 13,53 Wt % | 14,30 Wt % | 14,25 Wt % | 13,84 Wt % | 13,94 Wt % | 13,93 Wt %             | Cr         | 15,00%                   | 17,50% |
| Mn         | 2,18 Wt %  | 2,15 Wt %  | 0,21 Wt %  | 0,24 Wt %  | 0,77 Wt %  | 0,78 Wt %  | 0,22 Wt %  | 0,5 Wt %   | 0,26 Wt %              | Mn         | -                        | 1,00%  |
| Fe         | 74,83 Wt % | 74,40 Wt % | 75,87 Wt % | 76,85 Wt % | 84,54 Wt % | 84,60 Wt % | 85,46 Wt % | 85,17 Wt % | 74,21 Wt %             | Fe         | 69,41%                   | 79,00% |
| Co         | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0,46 Wt %              | Co         | -                        | -      |
| Ni         | 4,93 Wt %  | 4,94 Wt %  | 4,17 Wt %  | 4,17 Wt %  | 895 ppm    | 839 ppm    | 604 ppm    | 543 ppm    | 4,26 Wt %              | Ni         | 3,00%                    | 5,00%  |
| Cu         | 2,41 Wt %  | 2,47 Wt %  | 2,98 Wt %  | 2,95 Wt %  | 450 ppm    | 416 ppm    | 422 ppm    | 387 ppm    | 3,24 Wt %              | Cu         | 3,00%                    | 5,00%  |
| Zn         | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 619 ppm    | 631 ppm    | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 4 ppm      | 9 ppm      | 0,32 Wt %              | Zn         | -                        | -      |
| Nb         | 0,29 Wt %  | 0,33 Wt %  | 0,38 Wt %  | 0,34 Wt %  | 58 ppm     | 55 ppm     | 51 ppm     | 45 ppm     | 0,31 Wt %              | Nb         | -                        | 0,45%  |
| Mo         | 0,15 Wt %  | 0,15 Wt %  | 0,14 Wt %  | 0,14 Wt %  | 0,12 Wt %  | 0,15 Wt %  | 0,22 Wt %  | 0,16 Wt %  | 0,13 Wt %              | Mo         | -                        | 0,50%  |
| Ag         | 0,40 Wt %  | 0,49 Wt %  | 0,58 Wt %  | 0,46 Wt %  | 124 ppm    | 94 ppm     | 76 ppm     | 65 ppm     | - -                    | Ag         | -                        | -      |
| Sn         | 0,14 Wt %  | 0,21 Wt %  | 0,23 Wt %  | 0,25 Wt %  | 65 ppm     | 42 ppm     | 19 ppm     | 34 ppm     | 0,39 Wt %              | Sn         | -                        | -      |
| W          | 0,12 Wt %  | 454 ppm    | 913 ppm    | 790 ppm    | 2 ppm      | 14 ppm     | 14 ppm     | 9 ppm      | 386 ppm                | W          | -                        | -      |
| AISI 52100 |            |            |            |            |            |            |            |            |                        | AISI 52100 |                          |        |
| Mg         | 438 ppm    | 0,54 Wt %  | 1,06 Wt %  | 1,69 Wt %  | 89 ppm     | 94 ppm     | 75 ppm     | 43 ppm     | 183 ppm                | Mg         | -                        | -      |
| Al         | 0,71 Wt %  | 0,33 Wt %  | 0,66 Wt %  | 0,71 Wt %  | 59 ppm     | 50 ppm     | 19 ppm     | 43 ppm     | 1,22 Wt %              | Al         | -                        | 0,05%  |
| Si         | 78 ppm     | 213 ppm    | 0,13 Wt %  | 713 ppm    | 239 ppm    | 31 ppm     | 64 ppm     | 8 ppm      | 0 Wt %                 | Si         | 0,15%                    | 0,35%  |
| Ti         | 281 ppm    | 310 ppm    | 629 ppm    | 669 ppm    | 3 ppm      | 14 ppm     | 5 ppm      | 7 ppm      | 433 ppm                | Ti         | -                        | -      |
| V          | 41 ppm     | 109 ppm    | 0 Wt %     | 163 ppm    | 199 ppm    | 177 ppm    | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %                 | V          | -                        | -      |
| Cr         | 1,25 Wt %  | 1,26 Wt %  | 1,07 Wt %  | 1,21 Wt %  | 1,12 Wt %  | 1,14 Wt %  | 1,10 Wt %  | 1,09 Wt %  | 1,28 Wt %              | Cr         | 1,35%                    | 1,60%  |
| Mn         | 0,69 Wt %  | 0,66 Wt %  | 0,32 Wt %  | 0,34 Wt %  | 0,18 Wt %  | 0,19 Wt %  | 0,45 Wt %  | 0,60 Wt %  | 0,30 Wt %              | Mn         | 0,25%                    | 0,45%  |
| Fe         | 95,45 Wt % | 94,99 Wt % | 94,47 Wt % | 92,82 Wt % | 98,49 Wt % | 98,51 Wt % | 98,37 Wt % | 98,24 Wt % | 94,24 Wt %             | Fe         | 95,81%                   | 97,32% |
| Co         | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0,24 Wt %              | Co         | -                        | -      |
| Ni         | 0,39 Wt %  | 0,46 Wt %  | 808 ppm    | 929 ppm    | 64 ppm     | 83 ppm     | 5 ppm      | 9 ppm      | 0,16 Wt %              | Ni         | -                        | 0,25%  |
| Cu         | 0,35 Wt %  | 0,39 Wt %  | 0,51 Wt %  | 0,44 Wt %  | 54 ppm     | 59 ppm     | 42 ppm     | 42 ppm     | 0,71 Wt %              | Cu         | -                        | 0,30%  |
| Zn         | 367 ppm    | 724 ppm    | 0,11 Wt %  | 0,19 Wt %  | 18 ppm     | 21 ppm     | 18 ppm     | 8 ppm      | 0,52 Wt %              | Zn         | -                        | -      |
| Nb         | 151 ppm    | 305 ppm    | 471 ppm    | 546 ppm    | 0 Wt %     | 4 ppm      | 3 ppm      | 3 ppm      | 614 ppm                | Nb         | -                        | -      |
| Mo         | 610 ppm    | 0,1 Wt %   | 0,14 Wt %  | 0,12 Wt %  | 0,12 Wt %  | 905 ppm    | 446 ppm    | 387 ppm    | 394 ppm                | Mo         | -                        | 0,10%  |
| Ag         | 0,67 Wt %  | 0,79 Wt %  | 0,90 Wt %  | 1,42 Wt %  | 111 ppm    | 115 ppm    | 72 ppm     | 68 ppm     | - -                    | Ag         | -                        | -      |
| Sn         | 0,29 Wt %  | 0,28 Wt %  | 0,36 Wt %  | 0,73 Wt %  | 52 ppm     | 71 ppm     | 25 ppm     | 36 ppm     | 0,43 Wt %              | Sn         | -                        | -      |
| W          | 0 Wt %     | 368 ppm    | 743 ppm    | 286 ppm    | 0 Wt %     | 13 ppm     | 7 ppm      | 10 ppm     | 0,15 Wt %              | W          | -                        | -      |
| 40CDV12    |            |            |            |            |            |            |            |            |                        | 40CDV12    |                          |        |
| Mg         | 0,10 Wt %  | 0 Wt %     | 1,44 Wt %  | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 33 ppm     | 20 ppm     | 29 ppm     | 3,01 Wt %              | Mg         | -                        | -      |
| Al         | 0,63 Wt %  | 0,52 Wt %  | 0,56 Wt %  | 0,53 Wt %  | 48 ppm     | 58 ppm     | 58 ppm     | 47 ppm     | 3,32 Wt %              | Al         | -                        | -      |
| Si         | 0,11 Wt %  | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 106 ppm    | 43 ppm     | 44 ppm     | 32 ppm     | 0 Wt %                 | Si         | -                        | 0,40%  |
| Ti         | 449 ppm    | 429 ppm    | 351 ppm    | 479 ppm    | 5 ppm      | 5 ppm      | 9 ppm      | 6 ppm      | 161 ppm                | Ti         | -                        | -      |
| V          | 0,22 Wt %  | 0,20 Wt %  | 812 ppm    | 0,20 Wt %  | 0,18 Wt %  | 0,20 Wt %  | 0,17 Wt %  | 0,21 Wt %  | 0,17 Wt %              | V          | 0,15%                    | 0,25%  |
| Cr         | 3,08 Wt %  | 3,13 Wt %  | 2,77 Wt %  | 3,04 Wt %  | 2,94 Wt %  | 2,93 Wt %  | 2,59 Wt %  | 2,74 Wt %  | 3,04 Wt %              | Cr         | 3,00%                    | 3,50%  |
| Mn         | 1,14 Wt %  | 1,13 Wt %  | 0,52 Wt %  | 0,47 Wt %  | 0,34 Wt %  | 0,35 Wt %  | 0,97 Wt %  | 0,99 Wt %  | 0,45 Wt %              | Mn         | 0,40%                    | 0,70%  |
| Fe         | 88,88 Wt % | 89,28 Wt % | 88,12 Wt % | 91,14 Wt % | 95,57 Wt % | 95,58 Wt % | 95,28 Wt % | 95,14 Wt % | 82,36 Wt %             | Fe         | 93,56%                   | 95,30% |
| Co         | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0,48 Wt %              | Co         | -                        | -      |
| Ni         | 0,63 Wt %  | 0,38 Wt %  | 0,13 Wt %  | 965 ppm    | 50 ppm     | 50 ppm     | 13 ppm     | 10 ppm     | 0,37 Wt %              | Ni         | -                        | -      |
| Cu         | 2,64 Wt %  | 2,96 Wt %  | 3,51 Wt %  | 2,19 Wt %  | 410 ppm    | 336 ppm    | 339 ppm    | 257 ppm    | 3,74 Wt %              | Cu         | -                        | -      |
| Zn         | 0 Wt %     | 0,12 Wt %  | 0,41 Wt %  | 711 ppm    | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 3 ppm      | 20 ppm     | 0,79 Wt %              | Zn         | -                        | -      |
| Nb         | 459 ppm    | 229 ppm    | 0 Wt %     | 465 ppm    | 4 ppm      | 5 ppm      | 1 ppm      | 3 ppm      | 510 ppm                | Nb         | -                        | -      |
| Mo         | 1,03 Wt %  | 0,96 Wt %  | 0,99 Wt %  | 1,00 Wt %  | 0,89 Wt %  | 0,88 Wt %  | 0,93 Wt %  | 0,87 Wt %  | 0,88 Wt %              | Mo         | 0,80%                    | 1,10%  |
| Ag         | 0,78 Wt %  | 0,58 Wt %  | 0,83 Wt %  | 0,61 Wt %  | 83 ppm     | 67 ppm     | 65 ppm     | 67 ppm     | - -                    | Ag         | -                        | -      |
| Sn         | 0,32 Wt %  | 0,43 Wt %  | 0,60 Wt %  | 0,38 Wt %  | 41 ppm     | 31 ppm     | 13 ppm     | 34 ppm     | 0,31 Wt %              | Sn         | -                        | -      |
| W          | 0,35 Wt %  | 0,24 Wt %  | 0 Wt %     | 0,18 Wt %  | 13 ppm     | 19 ppm     | 16 ppm     | 14 ppm     | 0,14 Wt %              | W          | -                        | -      |



Tabela B.5: Composição química apurada pelos métodos TOP\* para partículas de aços E-Z20WC10, Z12CNDV12, M50

|           | Método TOP* |            |            |            |            |            |            |            | Método Oxford          |           | Valores de Especificação |        |
|-----------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------------------|-----------|--------------------------|--------|
|           | (- - -)     | (+ - -)    | (- + -)    | (+ + -)    | (- - +)    | (+ - +)    | (- + +)    | (+ + +)    | Metals Majors + Traces |           | Min.                     | Máx.   |
| E-Z20WC10 |             |            |            |            |            |            |            |            |                        | E-Z20WC10 |                          |        |
| Mg        | 6,57 Wt %   | 0 Wt %     | 3,02 Wt %  | 3,62 Wt %  | 0,10 Wt %  | 309 ppm    | 960 ppm    | 987 ppm    | 4,37 Wt %              | Mg        | -                        | -      |
| Al        | 3,26 Wt %   | 2,88 Wt %  | 2,85 Wt %  | 3,60 Wt %  | 315 ppm    | 947 ppm    | 538 ppm    | 922 ppm    | 4,58 Wt %              | Al        | -                        | -      |
| Si        | 0 Wt %      | 212 ppm    | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %                 | Si        | -                        | 0,35%  |
| Ti        | 470 ppm     | 811 ppm    | 0,20 Wt %  | 0,14 Wt %  | 42 ppm     | 25 ppm     | 18 ppm     | 31 ppm     | 930 ppm                | Ti        | -                        | -      |
| V         | 0,41 Wt %   | 0,53 Wt %  | 0,16 Wt %  | 0,36 Wt %  | 0,32 Wt %  | 0,38 Wt %  | 0,23 Wt %  | 0,3 Wt %   | 0,28 Wt %              | V         | 0,35%                    | 0,50%  |
| Cr        | 3,11 Wt %   | 3,08 Wt %  | 3,27 Wt %  | 3,09 Wt %  | 2,54 Wt %  | 2,67 Wt %  | 2,72 Wt %  | 2,63 Wt %  | 2,60 Wt %              | Cr        | 2,75%                    | 3,25%  |
| Mn        | 0,88 Wt %   | 0,93 Wt %  | 0,57 Wt %  | 0,32 Wt %  | 0,33 Wt %  | 0,32 Wt %  | 1,12 Wt %  | 0,85 Wt %  | 0,17 Wt %              | Mn        | 0,20%                    | 0,40%  |
| Fe        | 73,27 Wt %  | 78,95 Wt % | 76,31 Wt % | 75,22 Wt % | 95,98 Wt % | 95,9 Wt %  | 95,26 Wt % | 95,42 Wt % | 74,63 Wt %             | Fe        | 84,10%                   | 86,70% |
| Co        | 0 Wt %      | 0 Wt %     | 879 ppm    | 0,24 Wt %  | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 41 ppm     | 47 ppm     | 0,41 Wt %              | Co        | -                        | -      |
| Ni        | 1,38 Wt %   | 1,42 Wt %  | 0,61 Wt %  | 0,53 Wt %  | 309 ppm    | 298 ppm    | 126 ppm    | 128 ppm    | 0,65 Wt %              | Ni        | 0,50%                    | 0,90%  |
| Cu        | 0,80 Wt %   | 0,69 Wt %  | 0,98 Wt %  | 0,94 Wt %  | 157 ppm    | 164 ppm    | 215 ppm    | 194 ppm    | 0,84 Wt %              | Cu        | -                        | -      |
| Zn        | 0 Wt %      | 0 Wt %     | 1,25 Wt %  | 1,30 Wt %  | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 261 ppm    | 247 ppm    | 1,35 Wt %              | Zn        | -                        | -      |
| Nb        | 0 Wt %      | 0 Wt %     | 0,16 Wt %  | 0 Wt %     | 26 ppm     | 9 ppm      | 0 Wt %     | 12 ppm     | 879 ppm                | Nb        | -                        | -      |
| Mo        | 0,29 Wt %   | 0,21 Wt %  | 0,28 Wt %  | 0,23 Wt %  | 0,43 Wt %  | 0,36 Wt %  | 0,25 Wt %  | 0,34 Wt %  | 0,21 Wt %              | Mo        | -                        | -      |
| Ag        | 0,86 Wt %   | 1,19 Wt %  | 1,01 Wt %  | 1,27 Wt %  | 174 ppm    | 200 ppm    | 193 ppm    | 198 ppm    | - -                    | Ag        | -                        | -      |
| Sn        | 0,60 Wt %   | 0,63 Wt %  | 0,58 Wt %  | 0,73 Wt %  | 43 ppm     | 84 ppm     | 112 ppm    | 113 ppm    | 0,72 Wt %              | Sn        | -                        | -      |
| W         | 8,52 Wt %   | 9,39 Wt %  | 8,66 Wt %  | 8,41 Wt %  | 0,19 Wt %  | 0,17 Wt %  | 0,17 Wt %  | 0,17 Wt %  | 8,37 Wt %              | W         | 9,50%                    | 10,50% |
| Z12CNDV12 |             |            |            |            |            |            |            |            |                        | Z12CNDV12 |                          |        |
| Mg        | 9,25 Wt %   | 4,20 Wt %  | 9,16 Wt %  | 7,57 Wt %  | 400 ppm    | 0,14 Wt %  | 0,20 Wt %  | 837 ppm    | 11,71 Wt %             | Mg        | -                        | -      |
| Al        | 6,84 Wt %   | 3,86 Wt %  | 4,15 Wt %  | 6,82 Wt %  | 499 ppm    | 0,10 Wt %  | 0,14 Wt %  | 912 ppm    | 5,91 Wt %              | Al        | -                        | -      |
| Si        | 1,37 Wt %   | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 105 ppm    | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %                 | Si        | -                        | 0,35%  |
| Ti        | 0,18 Wt %   | 0,31 Wt %  | 0,18 Wt %  | 0,14 Wt %  | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 43 ppm     | 0 Wt %     | 222 ppm                | Ti        | -                        | -      |
| V         | 879 ppm     | 0,27 Wt %  | 0,54 Wt %  | 0,30 Wt %  | 0,38 Wt %  | 0,40 Wt %  | 0,51 Wt %  | 0,35 Wt %  | 0,19 Wt %              | V         | 0,25%                    | 0,40%  |
| Cr        | 10,18 Wt %  | 11,23 Wt % | 11,17 Wt % | 11,29 Wt % | 10,78 Wt % | 10,68 Wt % | 10,42 Wt % | 10,69 Wt % | 9,42 Wt %              | Cr        | 11,00%                   | 12,50% |
| Mn        | 1,99 Wt %   | 2,35 Wt %  | 0,79 Wt %  | 0,92 Wt %  | 0,92 Wt %  | 0,89 Wt %  | 2,00 Wt %  | 2,50 Wt %  | 0,64 Wt %              | Mn        | 0,50%                    | 0,90%  |
| Fe        | 62,51 Wt %  | 68,96 Wt % | 66,11 Wt % | 65,02 Wt % | 86,23 Wt % | 86,12 Wt % | 85,25 Wt % | 84,69 Wt % | 61,18 Wt %             | Fe        | 80,10%                   | 84,66% |
| Co        | 0 Wt %      | 0 Wt %     | 392 ppm    | 0,18 Wt %  | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 11 ppm     | 41 ppm     | 0,29 Wt %              | Co        | -                        | -      |
| Ni        | 2,58 Wt %   | 2,96 Wt %  | 1,76 Wt %  | 1,68 Wt %  | 594 ppm    | 561 ppm    | 355 ppm    | 362 ppm    | 2,05 Wt %              | Ni        | 2,00%                    | 3,00%  |
| Cu        | 1,09 Wt %   | 1,26 Wt %  | 1,26 Wt %  | 1,19 Wt %  | 281 ppm    | 258 ppm    | 245 ppm    | 270 ppm    | 1,13 Wt %              | Cu        | -                        | 0,50%  |
| Zn        | 0,69 Wt %   | 0,97 Wt %  | 1,18 Wt %  | 1,15 Wt %  | 202 ppm    | 189 ppm    | 263 ppm    | 238 ppm    | 1,28 Wt %              | Zn        | -                        | -      |
| Nb        | 0,11 Wt %   | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 28 ppm     | 0 Wt %     | 20 ppm     | 0 Wt %     | 280 ppm                | Nb        | -                        | -      |
| Mo        | 0,81 Wt %   | 0,87 Wt %  | 0,80 Wt %  | 0,78 Wt %  | 1,45 Wt %  | 1,51 Wt %  | 1,34 Wt %  | 1,46 Wt %  | 0,75 Wt %              | Mo        | 1,50%                    | 2,00%  |
| Ag        | 1,49 Wt %   | 1,62 Wt %  | 1,32 Wt %  | 1,54 Wt %  | 312 ppm    | 301 ppm    | 264 ppm    | 293 ppm    | - -                    | Ag        | -                        | -      |
| Sn        | 0,62 Wt %   | 0,89 Wt %  | 1,19 Wt %  | 1,27 Wt %  | 112 ppm    | 164 ppm    | 186 ppm    | 187 ppm    | 0,70 Wt %              | Sn        | -                        | -      |
| W         | 0,20 Wt %   | 0,25 Wt %  | 0,35 Wt %  | 0,15 Wt %  | 1 ppm      | 5 ppm      | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %                 | W         | -                        | -      |
| M50       |             |            |            |            |            |            |            |            |                        | M50       |                          |        |
| Mg        | 2,19 Wt %   | 0,41 Wt %  | 0,73 Wt %  | 2,04 Wt %  | 407 ppm    | 70 ppm     | 170 ppm    | 275 ppm    | 2,00 Wt %              | Mg        | -                        | -      |
| Al        | 1,54 Wt %   | 1,08 Wt %  | 1,98 Wt %  | 1,80 Wt %  | 351 ppm    | 197 ppm    | 59 ppm     | 213 ppm    | 1,51 Wt %              | Al        | -                        | -      |
| Si        | 0,35 Wt %   | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 46 ppm     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %                 | Si        | -                        | 0,25%  |
| Ti        | 0 Wt %      | 0 Wt %     | 254 ppm    | 0,11 Wt %  | 0 Wt %     | 6 ppm      | 0 Wt %     | 5 ppm      | 200 ppm                | Ti        | -                        | -      |
| V         | 1,05 Wt %   | 1,08 Wt %  | 1,05 Wt %  | 1,01 Wt %  | 1,04 Wt %  | 1,02 Wt %  | 1,09 Wt %  | 1,06 Wt %  | 0,90 Wt %              | V         | 0,90%                    | 1,10%  |
| Cr        | 4,00 Wt %   | 4,09 Wt %  | 3,95 Wt %  | 4,02 Wt %  | 3,64 Wt %  | 3,66 Wt %  | 3,72 Wt %  | 3,72 Wt %  | 3,64 Wt %              | Cr        | 3,75%                    | 4,25%  |
| Mn        | 0,85 Wt %   | 0,93 Wt %  | 0,23 Wt %  | 0,25 Wt %  | 0,28 Wt %  | 0,29 Wt %  | 0,63 Wt %  | 0,44 Wt %  | 0,16 Wt %              | Mn        | -                        | 0,35%  |
| Fe        | 82,76 Wt %  | 84,92 Wt % | 84,54 Wt % | 83,20 Wt % | 91,47 Wt % | 91,46 Wt % | 91,01 Wt % | 91,29 Wt % | 84,46 Wt %             | Fe        | 87,92%                   | 90,58% |
| Co        | 0 Wt %      | 0 Wt %     | 792 ppm    | 969 ppm    | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 11 ppm     | 20 ppm     | 0,46 Wt %              | Co        | -                        | 0,25%  |
| Ni        | 3,07 Wt %   | 3,12 Wt %  | 2,73 Wt %  | 2,52 Wt %  | 471 ppm    | 464 ppm    | 349 ppm    | 359 ppm    | 2,65 Wt %              | Ni        | -                        | 0,15%  |
| Cu        | 0,20 Wt %   | 0,18 Wt %  | 0,3 Wt %   | 0,39 Wt %  | 26 ppm     | 20 ppm     | 47 ppm     | 41 ppm     | 0,28 Wt %              | Cu        | -                        | 0,10%  |
| Zn        | 0,41 Wt %   | 0,46 Wt %  | 0,45 Wt %  | 0,55 Wt %  | 61 ppm     | 62 ppm     | 64 ppm     | 51 ppm     | 0,44 Wt %              | Zn        | -                        | -      |
| Nb        | 66 ppm      | 171 ppm    | 620 ppm    | 246 ppm    | 2 ppm      | 1 ppm      | 5 ppm      | 2 ppm      | 261 ppm                | Nb        | -                        | -      |
| Mo        | 2,75 Wt %   | 2,79 Wt %  | 3,11 Wt %  | 3,08 Wt %  | 3,43 Wt %  | 3,47 Wt %  | 3,47 Wt %  | 3,38 Wt %  | 2,93 Wt %              | Mo        | 4,00%                    | 4,50%  |
| Ag        | 0,68 Wt %   | 0,66 Wt %  | 0,58 Wt %  | 0,69 Wt %  | 95 ppm     | 91 ppm     | 74 ppm     | 62 ppm     | - -                    | Ag        | -                        | -      |
| Sn        | 0,14 Wt %   | 0,17 Wt %  | 0,18 Wt %  | 0,22 Wt %  | 19 ppm     | 27 ppm     | 36 ppm     | 22 ppm     | 0,14 Wt %              | Sn        | -                        | -      |
| W         | 29 ppm      | 890 ppm    | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 9 ppm      | 9 ppm      | 11 ppm     | 3 ppm      | 0 Wt %                 | W         | -                        | 0,25%  |

Tabela B.6: Composição química apurada pelos métodos TOP para partículas de aços E-Z20WC10, Z12CNDV12, M50

|           | Método TOP |            |            |            |            |            |            |            | Método Oxford          |           | Valores de Especificação |        |
|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------------------|-----------|--------------------------|--------|
|           | ( - - - )  | ( + - - )  | ( - + - )  | ( + + - )  | ( - - + )  | ( + - + )  | ( - + + )  | ( + + + )  | Metals Majors + Traces |           | Min.                     | Máx.   |
| E-Z20WC10 |            |            |            |            |            |            |            |            |                        | E-Z20WC10 |                          |        |
| Mg        | 0 Wt %     | 1,41 Wt %  | 0,81 Wt %  | 0 Wt %     | 143 ppm    | 0 Wt %     | 46 ppm     | 58 ppm     | 4,37 Wt %              | Mg        | -                        | -      |
| Al        | 0,57 Wt %  | 0,83 Wt %  | 0,98 Wt %  | 0,65 Wt %  | 101 ppm    | 164 ppm    | 158 ppm    | 158 ppm    | 4,58 Wt %              | Al        | -                        | -      |
| Si        | 0,16 Wt %  | 599 ppm    | 264 ppm    | 439 ppm    | 240 ppm    | 228 ppm    | 44 ppm     | 58 ppm     | 0 Wt %                 | Si        | -                        | 0,35%  |
| Ti        | 0 Wt %     | 791 ppm    | 625 ppm    | 488 ppm    | 13 ppm     | 9 ppm      | 14 ppm     | 8 ppm      | 930 ppm                | Ti        | -                        | -      |
| V         | 0,38 Wt %  | 0,39 Wt %  | 0,36 Wt %  | 0,41 Wt %  | 0,38 Wt %  | 0,34 Wt %  | 0,35 Wt %  | 0,38 Wt %  | 0,28 Wt %              | V         | 0,35%                    | 0,50%  |
| Cr        | 2,88 Wt %  | 2,83 Wt %  | 2,52 Wt %  | 2,59 Wt %  | 2,56 Wt %  | 2,57 Wt %  | 2,33 Wt %  | 2,29 Wt %  | 2,60 Wt %              | Cr        | 2,75%                    | 3,25%  |
| Mn        | 0,70 Wt %  | 0,66 Wt %  | 0,18 Wt %  | 0,12 Wt %  | 0,25 Wt %  | 0,23 Wt %  | 0,33 Wt %  | 0,20 Wt %  | 0,17 Wt %              | Mn        | 0,20%                    | 0,40%  |
| Fe        | 80,96 Wt % | 79,77 Wt % | 81,19 Wt % | 82,27 Wt % | 96,21 Wt % | 96,31 Wt % | 96,41 Wt % | 96,61 Wt % | 74,63 Wt %             | Fe        | 84,10%                   | 86,70% |
| Co        | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 605 ppm    | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0,41 Wt %              | Co        | -                        | -      |
| Ni        | 1,45 Wt %  | 1,41 Wt %  | 0,78 Wt %  | 0,81 Wt %  | 284 ppm    | 269 ppm    | 131 ppm    | 125 ppm    | 0,65 Wt %              | Ni        | 0,50%                    | 0,90%  |
| Cu        | 0,19 Wt %  | 0,11 Wt %  | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 16 ppm     | 29 ppm     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0,84 Wt %              | Cu        | -                        | -      |
| Zn        | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 1,35 Wt %              | Zn        | -                        | -      |
| Nb        | 0,17 Wt %  | 135 ppm    | 569 ppm    | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 8 ppm      | 13 ppm     | 6 ppm      | 879 ppm                | Nb        | -                        | -      |
| Mo        | 0,23 Wt %  | 0,29 Wt %  | 0,28 Wt %  | 0,31 Wt %  | 0,29 Wt %  | 0,27 Wt %  | 0,35 Wt %  | 0,30 Wt %  | 0,21 Wt %              | Mo        | -                        | -      |
| Ag        | 1,06 Wt %  | 1,26 Wt %  | 1,24 Wt %  | 1,51 Wt %  | 195 ppm    | 175 ppm    | 167 ppm    | 149 ppm    | - -                    | Ag        | -                        | -      |
| Sn        | 0,67 Wt %  | 0,73 Wt %  | 1,06 Wt %  | 1,03 Wt %  | 128 ppm    | 53 ppm     | 141 ppm    | 86 ppm     | 0,72 Wt %              | Sn        | -                        | -      |
| W         | 10,58 Wt % | 10,16 Wt % | 10,39 Wt % | 10,21 Wt % | 0,20 Wt %  | 0,19 Wt %  | 0,16 Wt %  | 0,16 Wt %  | 8,37 Wt %              | W         | 9,50%                    | 10,50% |
| Z12CNDV12 |            |            |            |            |            |            |            |            |                        | Z12CNDV12 |                          |        |
| Mg        | 696 ppm    | 0,65 Wt %  | 1,37 Wt %  | 0 Wt %     | 326 ppm    | 181 ppm    | 17 ppm     | 157 ppm    | 11,71 Wt %             | Mg        | -                        | -      |
| Al        | 1,34 Wt %  | 1,68 Wt %  | 1,71 Wt %  | 1,40 Wt %  | 240 ppm    | 236 ppm    | 263 ppm    | 287 ppm    | 5,91 Wt %              | Al        | -                        | -      |
| Si        | 0 Wt %     | 222 ppm    | 0,42 Wt %  | 617 ppm    | 315 ppm    | 108 ppm    | 92 ppm     | 46 ppm     | 0 Wt %                 | Si        | -                        | 0,35%  |
| Ti        | 454 ppm    | 751 ppm    | 800 ppm    | 662 ppm    | 21 ppm     | 10 ppm     | 30 ppm     | 12 ppm     | 222 ppm                | Ti        | -                        | -      |
| V         | 0,35 Wt %  | 0,35 Wt %  | 0,24 Wt %  | 0,41 Wt %  | 0,34 Wt %  | 0,32 Wt %  | 0,37 Wt %  | 0,30 Wt %  | 0,19 Wt %              | V         | 0,25%                    | 0,40%  |
| Cr        | 11,35 Wt % | 11,18 Wt % | 10,44 Wt % | 10,91 Wt % | 10,30 Wt % | 10,36 Wt % | 10,27 Wt % | 9,79 Wt %  | 9,42 Wt %              | Cr        | 11,00%                   | 12,50% |
| Mn        | 2,29 Wt %  | 2,22 Wt %  | 0,82 Wt %  | 0,71 Wt %  | 0,73 Wt %  | 0,79 Wt %  | 1,51 Wt %  | 1,40 Wt %  | 0,64 Wt %              | Mn        | 0,50%                    | 0,90%  |
| Fe        | 75,66 Wt % | 75,99 Wt % | 76,61 Wt % | 78,27 Wt % | 87,23 Wt % | 87,02 Wt % | 86,61 Wt % | 87,15 Wt % | 61,18 Wt %             | Fe        | 80,10%                   | 84,66% |
| Co        | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0,29 Wt %              | Co        | -                        | -      |
| Ni        | 3,15 Wt %  | 3,26 Wt %  | 2,17 Wt %  | 2,17 Wt %  | 581 ppm    | 574 ppm    | 359 ppm    | 310 ppm    | 2,05 Wt %              | Ni        | 2,00%                    | 3,00%  |
| Cu        | 0,19 Wt %  | 0,15 Wt %  | 0,33 Wt %  | 0,38 Wt %  | 17 ppm     | 27 ppm     | 56 ppm     | 38 ppm     | 1,13 Wt %              | Cu        | -                        | 0,50%  |
| Zn        | 0,38 Wt %  | 0,30 Wt %  | 0,36 Wt %  | 0,34 Wt %  | 41 ppm     | 37 ppm     | 45 ppm     | 46 ppm     | 1,28 Wt %              | Zn        | -                        | -      |
| Nb        | 0 Wt %     | 443 ppm    | 0,25 Wt %  | 177 ppm    | 0 Wt %     | 19 ppm     | 6 ppm      | 4 ppm      | 280 ppm                | Nb        | -                        | -      |
| Mo        | 0,92 Wt %  | 1,04 Wt %  | 0,97 Wt %  | 1,02 Wt %  | 1,18 Wt %  | 1,35 Wt %  | 1,11 Wt %  | 1,23 Wt %  | 0,75 Wt %              | Mo        | 1,50%                    | 2,00%  |
| Ag        | 2,52 Wt %  | 2,35 Wt %  | 2,26 Wt %  | 2,20 Wt %  | 305 ppm    | 315 ppm    | 286 ppm    | 281 ppm    | - -                    | Ag        | -                        | -      |
| Sn        | 1,37 Wt %  | 0,69 Wt %  | 1,97 Wt %  | 1,59 Wt %  | 273 ppm    | 107 ppm    | 85 ppm     | 124 ppm    | 0,70 Wt %              | Sn        | -                        | -      |
| W         | 0,36 Wt %  | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0,45 Wt %  | 93 ppm     | 0 Wt %     | 72 ppm     | 3 ppm      | 0 Wt %                 | W         | -                        | -      |
| M50       |            |            |            |            |            |            |            |            |                        | M50       |                          |        |
| Mg        | 0,43 Wt %  | 0,19 Wt %  | 0 Wt %     | 0,31 Wt %  | 0 Wt %     | 13 ppm     | 10 ppm     | 11 ppm     | 2,00 Wt %              | Mg        | -                        | -      |
| Al        | 0,24 Wt %  | 0,30 Wt %  | 0,49 Wt %  | 0,46 Wt %  | 24 ppm     | 47 ppm     | 38 ppm     | 31 ppm     | 1,51 Wt %              | Al        | -                        | -      |
| Si        | 0 Wt %     | 268 ppm    | 963 ppm    | 375 ppm    | 143 ppm    | 53 ppm     | 44 ppm     | 5 ppm      | 0 Wt %                 | Si        | -                        | 0,25%  |
| Ti        | 389 ppm    | 236 ppm    | 466 ppm    | 348 ppm    | 7 ppm      | 5 ppm      | 6 ppm      | 4 ppm      | 200 ppm                | Ti        | -                        | -      |
| V         | 0,98 Wt %  | 0,97 Wt %  | 1,08 Wt %  | 1,07 Wt %  | 1,01 Wt %  | 1,00 Wt %  | 1,04 Wt %  | 0,97 Wt %  | 0,90 Wt %              | V         | 0,90%                    | 1,10%  |
| Cr        | 3,87 Wt %  | 3,87 Wt %  | 3,40 Wt %  | 3,56 Wt %  | 3,61 Wt %  | 3,59 Wt %  | 3,55 Wt %  | 3,40 Wt %  | 3,64 Wt %              | Cr        | 3,75%                    | 4,25%  |
| Mn        | 0,85 Wt %  | 0,89 Wt %  | 0,11 Wt %  | 0,14 Wt %  | 0,27 Wt %  | 0,27 Wt %  | 0,31 Wt %  | 0,34 Wt %  | 0,16 Wt %              | Mn        | -                        | 0,35%  |
| Fe        | 86,19 Wt % | 86,49 Wt % | 87,67 Wt % | 87,24 Wt % | 91,95 Wt % | 91,96 Wt % | 92,02 Wt % | 92,27 Wt % | 84,46 Wt %             | Fe        | 87,92%                   | 90,58% |
| Co        | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0,46 Wt %              | Co        | -                        | 0,25%  |
| Ni        | 3,09 Wt %  | 3,12 Wt %  | 2,39 Wt %  | 2,37 Wt %  | 461 ppm    | 442 ppm    | 299 ppm    | 257 ppm    | 2,65 Wt %              | Ni        | -                        | 0,15%  |
| Cu        | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0,15 Wt %  | 0,14 Wt %  | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 17 ppm     | 15 ppm     | 0,28 Wt %              | Cu        | -                        | 0,10%  |
| Zn        | 994 ppm    | 831 ppm    | 0,11 Wt %  | 0,10 Wt %  | 15 ppm     | 13 ppm     | 12 ppm     | 11 ppm     | 0,44 Wt %              | Zn        | -                        | -      |
| Nb        | 127 ppm    | 214 ppm    | 329 ppm    | 343 ppm    | 3 ppm      | 3 ppm      | 2 ppm      | 2 ppm      | 261 ppm                | Nb        | -                        | -      |
| Mo        | 3,45 Wt %  | 3,24 Wt %  | 3,46 Wt %  | 3,47 Wt %  | 3,08 Wt %  | 3,11 Wt %  | 3,03 Wt %  | 2,98 Wt %  | 2,93 Wt %              | Mo        | 4,00%                    | 4,50%  |
| Ag        | 0,56 Wt %  | 0,56 Wt %  | 0,67 Wt %  | 0,71 Wt %  | 80 ppm     | 84 ppm     | 76 ppm     | 74 ppm     | - -                    | Ag        | -                        | -      |
| Sn        | 0,14 Wt %  | 0,16 Wt %  | 0,21 Wt %  | 0,21 Wt %  | 16 ppm     | 15 ppm     | 24 ppm     | 18 ppm     | 0,14 Wt %              | Sn        | -                        | -      |
| W         | 513 ppm    | 573 ppm    | 828 ppm    | 0,11 Wt %  | 1 ppm      | 9 ppm      | 0 Wt %     | 13 ppm     | 0 Wt %                 | W         | -                        | 0,25%  |

Tabela B.7: Composição química apurada pelos métodos TOP\* para partículas de aços M50 NIL, AISI 321

|          | Método TOP* |            |            |            |            |            |            |            | Método Oxford          |          | Valores de Especificação |        |
|----------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------------------|----------|--------------------------|--------|
|          | ( - - - )   | ( + - - )  | ( - + - )  | ( + + - )  | ( - - + )  | ( + - + )  | ( - + + )  | ( + + + )  | Metals Majors + Traces |          | Min.                     | Máx.   |
| M50 NIL  |             |            |            |            |            |            |            |            |                        | M50 NIL  |                          |        |
| Mg       | 1,97 Wt %   | 0,4 Wt %   | 1,22 Wt %  | 2,16 Wt %  | 498 ppm    | 374 ppm    | 467 ppm    | 344 ppm    | 3,40 Wt %              | Mg       | -                        | -      |
| Al       | 2,34 Wt %   | 1,82 Wt %  | 1,06 Wt %  | 1,86 Wt %  | 278 ppm    | 428 ppm    | 300 ppm    | 201 ppm    | 2,42 Wt %              | Al       | -                        | -      |
| Si       | 0 Wt %      | 792 ppm    | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 45 ppm     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %                 | Si       | 0,10%                    | 0,25%  |
| Ti       | 0 Wt %      | 128 ppm    | 547 ppm    | 302 ppm    | 3 ppm      | 1 ppm      | 38 ppm     | 11 ppm     | 483 ppm                | Ti       | -                        | -      |
| V        | 1,40 Wt %   | 1,42 Wt %  | 1,33 Wt %  | 1,39 Wt %  | 1,40 Wt %  | 1,39 Wt %  | 1,39 Wt %  | 1,4 Wt %   | 1,19 Wt %              | V        | 1,13%                    | 1,33%  |
| Cr       | 4,27 Wt %   | 4,44 Wt %  | 4,58 Wt %  | 4,49 Wt %  | 3,95 Wt %  | 3,99 Wt %  | 4,12 Wt %  | 4,06 Wt %  | 3,85 Wt %              | Cr       | 4,00%                    | 4,25%  |
| Mn       | 0,84 Wt %   | 0,97 Wt %  | 0,17 Wt %  | 0,33 Wt %  | 0,28 Wt %  | 0,30 Wt %  | 0,27 Wt %  | 0,6 Wt %   | 0,19 Wt %              | Mn       | 0,15%                    | 0,35%  |
| Fe       | 80,51 Wt %  | 81,99 Wt % | 83,72 Wt % | 81,53 Wt % | 89,78 Wt % | 89,68 Wt % | 89,62 Wt % | 89,44 Wt % | 78,37 Wt %             | Fe       | 85,05%                   | 87,31% |
| Co       | 0 Wt %      | 0 Wt %     | 0,21 Wt %  | 175 ppm    | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 3 ppm      | 0,6 Wt %               | Co       | -                        | 0,25%  |
| Ni       | 3,67 Wt %   | 3,73 Wt %  | 2,80 Wt %  | 2,61 Wt %  | 562 ppm    | 552 ppm    | 399 ppm    | 419 ppm    | 3,62 Wt %              | Ni       | 3,20%                    | 3,60%  |
| Cu       | 0,27 Wt %   | 0,27 Wt %  | 0,34 Wt %  | 0,50 Wt %  | 52 ppm     | 44 ppm     | 70 ppm     | 70 ppm     | 0,50 Wt %              | Cu       | -                        | 0,10%  |
| Zn       | 0,39 Wt %   | 0,38 Wt %  | 0,29 Wt %  | 0,47 Wt %  | 54 ppm     | 55 ppm     | 58 ppm     | 69 ppm     | 0,51 Wt %              | Zn       | -                        | -      |
| Nb       | 0,15 Wt %   | 710 ppm    | 0 Wt %     | 0,17 Wt %  | 0 Wt %     | 0,10 Wt %  | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 183 ppm                | Nb       | -                        | -      |
| Mo       | 3,38 Wt %   | 3,44 Wt %  | 3,51 Wt %  | 3,48 Wt %  | 4,43 Wt %  | 4,38 Wt %  | 4,45 Wt %  | 4,37 Wt %  | 4,02 Wt %              | Mo       | 4,00%                    | 4,50%  |
| Ag       | 0,54 Wt %   | 0,59 Wt %  | 0,43 Wt %  | 0,68 Wt %  | 90 ppm     | 76 ppm     | 94 ppm     | 86 ppm     | - -                    | Ag       | -                        | -      |
| Sn       | 0,24 Wt %   | 0,39 Wt %  | 0,29 Wt %  | 0,24 Wt %  | 19 ppm     | 43 ppm     | 74 ppm     | 52 ppm     | 0,37 Wt %              | Sn       | -                        | -      |
| W        | 330 ppm     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 422 ppm    | 0 Wt %     | 11 ppm     | 0 Wt %     | 5 ppm      | 598 ppm                | W        | -                        | 0,15%  |
| AISI 321 |             |            |            |            |            |            |            |            |                        | AISI 321 |                          |        |
| Mg       | 3,40 Wt %   | 3,08 Wt %  | 2,44 Wt %  | 5,58 Wt %  | 0,12 Wt %  | 519 ppm    | 621 ppm    | 871 ppm    | 1,17 Wt %              | Mg       | -                        | -      |
| Al       | 1,91 Wt %   | 3,73 Wt %  | 2,49 Wt %  | 3,67 Wt %  | 781 ppm    | 671 ppm    | 562 ppm    | 681 ppm    | 3,98 Wt %              | Al       | -                        | -      |
| Si       | 0 Wt %      | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 365 ppm    | 29 ppm     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %                 | Si       | 0,25%                    | 1,00%  |
| Ti       | 0,39 Wt %   | 0,36 Wt %  | 0,30 Wt %  | 0,39 Wt %  | 44 ppm     | 66 ppm     | 103 ppm    | 64 ppm     | 0,27 Wt %              | Ti       | -                        | 0,70%  |
| V        | 360 ppm     | 472 ppm    | 0,12 Wt %  | 0 Wt %     | 0,15 Wt %  | 909 ppm    | 0,11 Wt %  | 931 ppm    | 491 ppm                | V        | -                        | -      |
| Cr       | 16,48 Wt %  | 16,36 Wt % | 17,13 Wt % | 16,63 Wt % | 16,86 Wt % | 17,23 Wt % | 17,05 Wt % | 17,27 Wt % | 15,48 Wt %             | Cr       | 17,00%                   | 19,00% |
| Mn       | 3,31 Wt %   | 3,26 Wt %  | 1,72 Wt %  | 1,45 Wt %  | 1,40 Wt %  | 1,33 Wt %  | 3,73 Wt %  | 3,18 Wt %  | 1,11 Wt %              | Mn       | -                        | 2,00%  |
| Fe       | 63,95 Wt %  | 62,67 Wt % | 65,3 Wt %  | 62,7 Wt %  | 80,93 Wt % | 80,61 Wt % | 78,26 Wt % | 78,78 Wt % | 66,55 Wt %             | Fe       | 63,55%                   | 73,75% |
| Co       | 0 Wt %      | 0 Wt %     | 995 ppm    | 0,22 Wt %  | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 50 ppm     | 21 ppm     | 0,32 Wt %              | Co       | -                        | -      |
| Ni       | 7,95 Wt %   | 7,88 Wt %  | 6,90 Wt %  | 6,28 Wt %  | 0,17 Wt %  | 0,16 Wt %  | 0,13 Wt %  | 0,13 Wt %  | 7,92 Wt %              | Ni       | 9,00%                    | 12,00% |
| Cu       | 0,43 Wt %   | 0,42 Wt %  | 1,02 Wt %  | 0,79 Wt %  | 86 ppm     | 75 ppm     | 177 ppm    | 184 ppm    | 0,89 Wt %              | Cu       | -                        | 0,75%  |
| Zn       | 0,58 Wt %   | 0,58 Wt %  | 0,72 Wt %  | 0,70 Wt %  | 126 ppm    | 119 ppm    | 134 ppm    | 137 ppm    | 0,76 Wt %              | Zn       | -                        | -      |
| Nb       | 145 ppm     | 282 ppm    | 0 Wt %     | 920 ppm    | 34 ppm     | 0 Wt %     | 1 ppm      | 0 Wt %     | 0 Wt %                 | Nb       | -                        | -      |
| Mo       | 0,26 Wt %   | 0,19 Wt %  | 0,25 Wt %  | 0,20 Wt %  | 0,20 Wt %  | 0,41 Wt %  | 0,52 Wt %  | 0,32 Wt %  | 0,29 Wt %              | Mo       | -                        | 0,75%  |
| Ag       | 0,83 Wt %   | 0,84 Wt %  | 0,78 Wt %  | 0,72 Wt %  | 172 ppm    | 158 ppm    | 217 ppm    | 173 ppm    | - -                    | Ag       | -                        | -      |
| Sn       | 0,46 Wt %   | 0,52 Wt %  | 0,64 Wt %  | 0,54 Wt %  | 90 ppm     | 72 ppm     | 149 ppm    | 99 ppm     | 0,36 Wt %              | Sn       | -                        | -      |
| W        | 0 Wt %      | 344 ppm    | 868 ppm    | 406 ppm    | 38 ppm     | 19 ppm     | 12 ppm     | 17 ppm     | 441 ppm                | W        | -                        | -      |

Tabela B.8: Composição química apurada pelos métodos TOP para partículas de aços M50 NIL, AISI 321

|          | Método TOP |            |            |            |            |            |            |            | Método Oxford          |          | Valores de Especificação |        |
|----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------------------|----------|--------------------------|--------|
|          | (- - -)    | (+ - -)    | (- + -)    | (+ + -)    | (- - +)    | (+ - +)    | (- + +)    | (+ + +)    | Metals Majors + Traces |          | Min.                     | Máx.   |
| M50 NIL  |            |            |            |            |            |            |            |            |                        | M50 NIL  |                          |        |
| Mg       | 0,40 Wt %  | 0,45 Wt %  | 1,06 Wt %  | 0,60 Wt %  | 96 ppm     | 80 ppm     | 47 ppm     | 148 ppm    | 3,40 Wt %              | Mg       | -                        | -      |
| Al       | 0,60 Wt %  | 0,53 Wt %  | 0,71 Wt %  | 0,70 Wt %  | 104 ppm    | 74 ppm     | 37 ppm     | 83 ppm     | 2,42 Wt %              | Al       | -                        | -      |
| Si       | 487 ppm    | 34 ppm     | 0,22 Wt %  | 489 ppm    | 208 ppm    | 0 Wt %     | 69 ppm     | 20 ppm     | 0 Wt %                 | Si       | 0,10%                    | 0,25%  |
| Ti       | 418 ppm    | 475 ppm    | 374 ppm    | 583 ppm    | 4 ppm      | 6 ppm      | 5 ppm      | 8 ppm      | 483 ppm                | Ti       | -                        | -      |
| V        | 1,17 Wt %  | 1,22 Wt %  | 1,40 Wt %  | 1,42 Wt %  | 1,29 Wt %  | 1,27 Wt %  | 1,47 Wt %  | 1,42 Wt %  | 1,19 Wt %              | V        | 1,13%                    | 1,33%  |
| Cr       | 4,37 Wt %  | 4,26 Wt %  | 3,74 Wt %  | 3,87 Wt %  | 4,00 Wt %  | 4,01 Wt %  | 3,82 Wt %  | 3,70 Wt %  | 3,85 Wt %              | Cr       | 4,00%                    | 4,25%  |
| Mn       | 0,92 Wt %  | 0,91 Wt %  | 0,13 Wt %  | 0,14 Wt %  | 0,28 Wt %  | 0,28 Wt %  | 0,39 Wt %  | 0,32 Wt %  | 0,19 Wt %              | Mn       | 0,15%                    | 0,35%  |
| Fe       | 82,41 Wt % | 83,35 Wt % | 83,15 Wt % | 84,02 Wt % | 89,95 Wt % | 90,02 Wt % | 89,95 Wt % | 90,12 Wt % | 78,37 Wt %             | Fe       | 85,05%                   | 87,31% |
| Co       | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0,6 Wt %               | Co       | -                        | 0,25%  |
| Ni       | 3,53 Wt %  | 3,63 Wt %  | 2,72 Wt %  | 2,75 Wt %  | 562 ppm    | 537 ppm    | 344 ppm    | 321 ppm    | 3,62 Wt %              | Ni       | 3,20%                    | 3,60%  |
| Cu       | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0,19 Wt %  | 0,18 Wt %  | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 18 ppm     | 20 ppm     | 0,50 Wt %              | Cu       | -                        | 0,10%  |
| Zn       | 0,13 Wt %  | 0,10 Wt %  | 0,19 Wt %  | 0,14 Wt %  | 20 ppm     | 19 ppm     | 16 ppm     | 19 ppm     | 0,51 Wt %              | Zn       | -                        | -      |
| Nb       | 482 ppm    | 312 ppm    | 648 ppm    | 529 ppm    | 5 ppm      | 6 ppm      | 8 ppm      | 2 ppm      | 183 ppm                | Nb       | -                        | -      |
| Mo       | 4,93 Wt %  | 4,43 Wt %  | 4,51 Wt %  | 4,55 Wt %  | 4,36 Wt %  | 4,33 Wt %  | 4,30 Wt %  | 4,37 Wt %  | 4,02 Wt %              | Mo       | 4,00%                    | 4,50%  |
| Ag       | 0,93 Wt %  | 0,76 Wt %  | 1,13 Wt %  | 0,88 Wt %  | 112 ppm    | 109 ppm    | 78 ppm     | 85 ppm     | - -                    | Ag       | -                        | -      |
| Sn       | 0,43 Wt %  | 0,22 Wt %  | 0,63 Wt %  | 0,47 Wt %  | 23 ppm     | 34 ppm     | 18 ppm     | 31 ppm     | 0,37 Wt %              | Sn       | -                        | -      |
| W        | 440 ppm    | 590 ppm    | 0,12 Wt %  | 0,12 Wt %  | 14 ppm     | 0 Wt %     | 10 ppm     | 5 ppm      | 598 ppm                | W        | -                        | 0,15%  |
| AISI 321 |            |            |            |            |            |            |            |            |                        | AISI 321 |                          |        |
| Mg       | 1,21 Wt %  | 1,04 Wt %  | 1,70 Wt %  | 0,81 Wt %  | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 24 ppm     | 0 Wt %     | 1,17 Wt %              | Mg       | -                        | -      |
| Al       | 0,55 Wt %  | 0,82 Wt %  | 0,94 Wt %  | 1,04 Wt %  | 41 ppm     | 157 ppm    | 141 ppm    | 101 ppm    | 3,98 Wt %              | Al       | -                        | -      |
| Si       | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0,13 Wt %  | 774 ppm    | 0 Wt %     | 112 ppm    | 225 ppm    | 91 ppm     | 0 Wt %                 | Si       | 0,25%                    | 1,00%  |
| Ti       | 0,36 Wt %  | 0,29 Wt %  | 0,28 Wt %  | 0,34 Wt %  | 76 ppm     | 69 ppm     | 65 ppm     | 54 ppm     | 0,27 Wt %              | Ti       | -                        | 0,70%  |
| V        | 0,15 Wt %  | 0,13 Wt %  | 0,29 Wt %  | 0,16 Wt %  | 0,13 Wt %  | 0,14 Wt %  | 0,13 Wt %  | 0,16 Wt %  | 491 ppm                | V        | -                        | -      |
| Cr       | 16,04 Wt % | 16,07 Wt % | 15,97 Wt % | 16,15 Wt % | 16,49 Wt % | 16,48 Wt % | 15,95 Wt % | 15,87 Wt % | 15,48 Wt %             | Cr       | 17,00%                   | 19,00% |
| Mn       | 3,41 Wt %  | 3,56 Wt %  | 1,61 Wt %  | 1,56 Wt %  | 1,33 Wt %  | 1,33 Wt %  | 3,34 Wt %  | 3,42 Wt %  | 1,11 Wt %              | Mn       | -                        | 2,00%  |
| Fe       | 67,66 Wt % | 67,48 Wt % | 68,75 Wt % | 69,63 Wt % | 81,58 Wt % | 81,52 Wt % | 80,09 Wt % | 80,00 Wt % | 66,55 Wt %             | Fe       | 63,55%                   | 73,75% |
| Co       | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0,32 Wt %              | Co       | -                        | -      |
| Ni       | 8,51 Wt %  | 8,55 Wt %  | 7,65 Wt %  | 7,49 Wt %  | 0,16 Wt %  | 0,16 Wt %  | 0,12 Wt %  | 0,11 Wt %  | 7,92 Wt %              | Ni       | 9,00%                    | 12,00% |
| Cu       | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 0,27 Wt %  | 0,29 Wt %  | 0 Wt %     | 0 Wt %     | 57 ppm     | 53 ppm     | 0,89 Wt %              | Cu       | -                        | 0,75%  |
| Zn       | 0,18 Wt %  | 0,12 Wt %  | 0,20 Wt %  | 0,16 Wt %  | 24 ppm     | 16 ppm     | 26 ppm     | 14 ppm     | 0,76 Wt %              | Zn       | -                        | -      |
| Nb       | 0 Wt %     | 44 ppm     | 671 ppm    | 376 ppm    | 5 ppm      | 5 ppm      | 0 Wt %     | 6 ppm      | 0 Wt %                 | Nb       | -                        | -      |
| Mo       | 0,29 Wt %  | 0,27 Wt %  | 0,26 Wt %  | 0,28 Wt %  | 0,27 Wt %  | 0,31 Wt %  | 0,29 Wt %  | 0,38 Wt %  | 0,29 Wt %              | Mo       | -                        | 0,75%  |
| Ag       | 1,05 Wt %  | 1,11 Wt %  | 0,91 Wt %  | 1,09 Wt %  | 177 ppm    | 170 ppm    | 189 ppm    | 165 ppm    | - -                    | Ag       | -                        | -      |
| Sn       | 0,45 Wt %  | 0,47 Wt %  | 0,57 Wt %  | 0,88 Wt %  | 106 ppm    | 101 ppm    | 65 ppm     | 70 ppm     | 0,36 Wt %              | Sn       | -                        | -      |
| W        | 0,14 Wt %  | 847 ppm    | 0,40 Wt %  | 73 ppm     | 13 ppm     | 19 ppm     | 1 ppm      | 10 ppm     | 441 ppm                | W        | -                        | -      |

Tabela B.9: Resumo das quantificações dentro de especificação relativas às partículas de alumínio Al2024 – T3 e A82219

|                |   |          | Método TOP* |         |         |         | Método TOP |         |         |         | Método Oxford          |
|----------------|---|----------|-------------|---------|---------|---------|------------|---------|---------|---------|------------------------|
|                |   |          | (- - -)     | (+ - -) | (- + -) | (+ + -) | (- - -)    | (+ - -) | (- + -) | (+ + -) | Metals Majors + Traces |
| Nº de Analitos |   |          | 17          | 17      | 17      | 17      | 17         | 17      | 17      | 17      | 29                     |
| Al2024-T3      | Quantificação dentro de Especificação - Total |          | 71%         | 71%     | 76%     | 76%     | 76%        | 76%     | 65%     | 71%     | 41%                    |
|                | Analitos Marcadores                           | Magnésio | -           | -       | -       | ●       | -          | -       | -       | -       | -                      |
|                |   | Alumínio | -           | -       | -       | -       | ●          | ●       | -       | ●       | -                      |
|                |   | Manganês | ●           | ●       | ●       | ●       | ●          | ●       | ●       | ●       | ●                      |
|                |   | Cobre    | -           | -       | -       | -       | -          | -       | ●       | -       | -                      |
|                | Quantificação de Analitos Marcadores - Total  |          | 25%         | 25%     | 25%     | 50%     | 50%        | 50%     | 50%     | 50%     | 25%                    |
| A82219         | Quantificação dentro de Especificação - Total |          | 53%         | 53%     | 47%     | 59%     | 53%        | 41%     | 53%     | 47%     | 34%                    |
|                | Analitos Marcadores                           | Alumínio | -           | -       | -       | -       | -          | -       | -       | -       | -                      |
|                |   | Zinco    | -           | -       | -       | -       | -          | -       | -       | -       | -                      |
|                | Quantificação de Analitos Marcadores - Total  |          | 0%          | 0%      | 0%      | 0%      | 0%         | 0%      | 0%      | 0%      | 0%                     |

Tabela B.10: Resumo das quantificações dentro de especificação relativas às partículas de cobre C11000 e C17200

|                |   |       | Método TOP* |         |         |         | Método TOP |         |         |         | Método Oxford          |
|----------------|---|-------|-------------|---------|---------|---------|------------|---------|---------|---------|------------------------|
|                |   |       | (- - -)     | (+ - -) | (- + -) | (+ + -) | (- - -)    | (+ - -) | (- + -) | (+ + -) | Metals Majors + Traces |
| Nº de Analitos |   |       | 17          | 17      | 17      | 17      | 17         | 17      | 17      | 17      | 29                     |
| C11000         | Quantificação dentro de Especificação - Total |       | 41%         | 47%     | 47%     | 47%     | 65%        | 47%     | 35%     | 47%     | 31%                    |
|                | Analitos Marcadores                           | Cobre | -           | -       | -       | -       | -          | -       | -       | -       | -                      |
|                | Quantificação de Analitos Marcadores - Total  |       | 0%          | 0%      | 0%      | 0%      | 0%         | 0%      | 0%      | 0%      | 0%                     |
| C17200         | Quantificação dentro de Especificação - Total |       | 59%         | 59%     | 65%     | 53%     | 65%        | 71%     | 65%     | 53%     | 31%                    |
|                | Analitos Marcadores                           | Cobre | ●           | ●       | ●       | ●       | ●          | ●       | ●       | ●       | -                      |
|                | Quantificação de Analitos Marcadores - Total  |       | 100%        | 100%    | 100%    | 100%    | 100%       | 100%    | 100%    | 100%    | 0%                     |

Tabela B.11: Resumo das quantificações dentro de especificação relativas a análise das partículas de aços pelos métodos TOP\*

|   |   |            | Método TOP* |         |         |         |         |         |         | Método Oxford |                        |
|---|---|------------|-------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------------|------------------------|
|   |   |            | (- - -)     | (+ - -) | (- + -) | (+ + -) | (- - +) | (+ - +) | (- + +) | (+ + +)       | Metals Majors + Traces |
| Nº de Analitos  |   |            | 16          | 16      | 16      | 16      | 16      | 16      | 16      | 16            | 29                     |
| 17-4 PH   | Quantificação dentro de Especificação - Total |            | 44%         | 44%     | 63%     | 69%     | 75%     | 75%     | 81%     | 75%           | 38%                    |
|   | Analitos Marcadores                           | Crômio     | ●           | ●       | ●       | ●       | ●       | ●       | ●       | ●             | -                      |
|   |   | Ferro      | -           | -       | ●       | -       | -       | -       | -       | -             | ●                      |
|   |   | Níquel     | -           | -       | ●       | ●       | -       | -       | -       | -             | ●                      |
|   |   | Cobre      | ●           | ●       | ●       | ●       | -       | -       | -       | -             | ●                      |
| Quantificação dentro de Especificação - Analitos Marcadores |   | 50%        | 50%         | 100%    | 75%     | 25%     | 25%     | 25%     | 25%     | 75%           |                        |
| AISI 52100  | Quantificação dentro de Especificação - Total |            | 38%         | 44%     | 56%     | 50%     | 81%     | 81%     | 75%     | 75%           | 21%                    |
|   | Analitos Marcadores                           | Silício    | ●           | ●       | -       | -       | -       | -       | -       | -             | -                      |
|   |   | Crômio     | ●           | ●       | ●       | ●       | -       | -       | -       | -             | -                      |
|   |   | Manganês   | -           | -       | ●       | ●       | ●       | ●       | -       | -             | ●                      |
|   |   | Ferro      | -           | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -             | -                      |
| Quantificação dentro de Especificação - Analitos Marcadores |   | 50%        | 50%         | 50%     | 50%     | 25%     | 25%     | 0%      | 0%      | 25%           |                        |
| 40CDV12   | Quantificação dentro de Especificação - Total |            | 31%         | 50%     | 44%     | 31%     | 88%     | 81%     | 81%     | 88%           | 21%                    |
|   | Analitos Marcadores                           | Vanádio    | ●           | ●       | ●       | ●       | ●       | ●       | ●       | ●             | ●                      |
|   |   | Crômio     | ●           | ●       | ●       | ●       | ●       | ●       | ●       | ●             | ●                      |
|   |   | Manganês   | -           | -       | ●       | ●       | ●       | -       | -       | -             | ●                      |
|   |   | Ferro      | -           | -       | -       | -       | ●       | -       | ●       | ●             | -                      |
|   |   | Molibdênio | ●           | ●       | ●       | ●       | ●       | ●       | ●       | ●             | ●                      |
| Quantificação dentro de Especificação - Analitos Marcadores |   | 60%        | 60%         | 80%     | 80%     | 100%    | 60%     | 80%     | 80%     | 80%           |                        |
| E-Z20WC10   | Quantificação dentro de Especificação - Total |            | 44%         | 44%     | 19%     | 38%     | 63%     | 63%     | 50%     | 50%           | 10%                    |
|   | Analitos Marcadores                           | Vanádio    | ●           | ●       | -       | ●       | ●       | ●       | -       | ●             | -                      |
|   |   | Crômio     | ●           | ●       | ●       | ●       | -       | -       | ●       | -             | -                      |
|   |   | Manganês   | -           | -       | -       | ●       | ●       | ●       | -       | -             | ●                      |
|   |   | Ferro      | -           | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -             | -                      |
|   |   | Níquel     | -           | -       | ●       | ●       | -       | -       | -       | -             | ●                      |
|   |   | Tungstênio | -           | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -             | -                      |
| Quantificação dentro de Especificação - Analitos Marcadores |   | 33%        | 33%         | 33%     | 67%     | 33%     | 33%     | 17%     | 17%     | 33%           |                        |
| Z12CNDV12   | Quantificação dentro de Especificação - Total |            | 13%         | 38%     | 31%     | 31%     | 81%     | 69%     | 50%     | 69%           | 17%                    |
|   | Analitos Marcadores                           | Vanádio    | -           | ●       | -       | ●       | ●       | ●       | -       | ●             | -                      |
|   |   | Crômio     | -           | ●       | ●       | ●       | -       | -       | -       | -             | -                      |
|   |   | Manganês   | -           | -       | ●       | ●       | ●       | ●       | -       | -             | ●                      |
|   |   | Ferro      | -           | -       | -       | -       | -       | -       | -       | ●             | -                      |
|   |   | Níquel     | ●           | ●       | -       | -       | -       | -       | -       | -             | ●                      |
|   |   | Molibdênio | -           | -       | -       | -       | ●       | ●       | -       | ●             | -                      |
| Quantificação dentro de Especificação - Analitos Marcadores |   | 17%        | 50%         | 33%     | 50%     | 50%     | 50%     | 0%      | 50%     | 33%           |                        |
| M50   | Quantificação dentro de Especificação - Total |            | 44%         | 50%     | 50%     | 50%     | 81%     | 81%     | 81%     | 81%           | 24%                    |
|   | Analitos Marcadores                           | Vanádio    | ●           | ●       | ●       | ●       | ●       | ●       | ●       | ●             | ●                      |
|   |   | Crômio     | ●           | ●       | ●       | ●       | -       | -       | ●       | ●             | -                      |
|   |   | Ferro      | -           | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -             | -                      |
|   |   | Molibdênio | -           | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -             | -                      |
| Quantificação dentro de Especificação - Analitos Marcadores |   | 50%        | 50%         | 50%     | 50%     | 25%     | 25%     | 50%     | 50%     | 25%           |                        |
| M50 NIL   | Quantificação dentro de Especificação - Total |            | 25%         | 19%     | 31%     | 25%     | 75%     | 69%     | 75%     | 69%           | 24%                    |
|   | Analitos Marcadores                           | Silício    | -           | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -             | -                      |
|   |   | Vanádio    | -           | -       | ●       | -       | -       | -       | -       | -             | ●                      |
|   |   | Crômio     | ●           | -       | -       | -       | ●       | ●       | ●       | ●             | -                      |
|   |   | Manganês   | -           | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -             | ●                      |
|   |   | Ferro      | -           | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -             | -                      |
|   |   | Níquel     | -           | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -             | ●                      |
|   |   | Molibdênio | -           | -       | -       | -       | ●       | ●       | ●       | ●             | ●                      |
| Quantificação dentro de Especificação - Analitos Marcadores |   | 14%        | 0%          | 14%     | 0%      | 29%     | 29%     | 29%     | 29%     | 57%           |                        |
| AISI 321  | Quantificação dentro de Especificação - Total |            | 44%         | 38%     | 31%     | 31%     | 50%     | 56%     | 56%     | 56%           | 21%                    |
|   | Analitos Marcadores                           | Silício    | -           | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -             | ●                      |
|   |   | Crômio     | -           | -       | ●       | -       | -       | ●       | ●       | ●             | ●                      |
|   |   | Ferro      | ●           | -       | ●       | -       | -       | -       | -       | -             | ●                      |
|   |   | Níquel     | -           | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -             | ●                      |
| Quantificação dentro de Especificação - Analitos Marcadores |   | 25%        | 0%          | 50%     | 0%      | 0%      | 25%     | 25%     | 25%     | 100%          |                        |

Tabela B.12: Resumo das quantificações dentro de especificação relativas a análise das partículas de aços pelos métodos TOP

|   |   |            | Método TOP |         |         |         |         |         |         |         | Método Oxford          |
|---|---|------------|------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|------------------------|
|   |   |            | (+ - +)    | (- + +) | (+ - +) | (- + +) | (+ - +) | (- + +) | (+ - +) | (- + +) | Metals Majors + Traces |
| Nº de Analitos  |   |            | 16         | 16      | 16      | 16      | 16      | 16      | 16      | 16      | 29                     |
| 17-4 PH   | Quantificação dentro de Especificação - Total               |            | 56%        | 56%     | 56%     | 56%     | 69%     | 69%     | 69%     | 69%     | 38%                    |
|   | Analitos Marcadores   | Crômio     | -          | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -                      |
|   |   | Ferro      | ●          | ●       | ●       | ●       | -       | -       | -       | -       | ●                      |
|   |   | Níquel     | ●          | ●       | ●       | ●       | -       | -       | -       | -       | ●                      |
|   |   | Cobre      | -          | -       | ●       | ●       | -       | -       | -       | -       | ●                      |
| Quantificação dentro de Especificação - Analitos Marcadores |   | 50%        | 50%        | 75%     | 75%     | 0%      | 0%      | 0%      | 0%      | 75%     |                        |
| AISI 52100  | Quantificação dentro de Especificação - Total               |            | 56%        | 38%     | 44%     | 38%     | 75%     | 75%     | 81%     | 75%     | 21%                    |
|   | Analitos Marcadores   | Silício    | -          | -       | ●       | -       | -       | -       | -       | -       | -                      |
|   |   | Crômio     | -          | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -                      |
|   |   | Manganês   | -          | -       | ●       | ●       | -       | -       | ●       | -       | ●                      |
|   |   | Ferro      | -          | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -                      |
| Quantificação dentro de Especificação - Analitos Marcadores |   | 0%         | 0%         | 50%     | 25%     | 0%      | 0%      | 25%     | 0%      | 25%     |                        |
| 40CDV12   | Quantificação dentro de Especificação - Total               |            | 50%        | 50%     | 38%     | 50%     | 81%     | 81%     | 88%     | 88%     | 21%                    |
|   | Analitos Marcadores   | Vanádio    | ●          | ●       | -       | ●       | ●       | ●       | -       | -       | ●                      |
|   |   | Crômio     | ●          | ●       | -       | ●       | -       | -       | -       | -       | ●                      |
|   |   | Manganês   | -          | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -       | ●                      |
|   |   | Ferro      | -          | -       | -       | -       | -       | -       | ●       | ●       | -                      |
|   |   | Molibdênio | ●          | ●       | ●       | ●       | ●       | ●       | ●       | ●       | ●                      |
| Quantificação dentro de Especificação - Analitos Marcadores |   | 60%        | 60%        | 20%     | 60%     | 40%     | 40%     | 40%     | 40%     | 80%     |                        |
| E-Z20WC10   | Quantificação dentro de Especificação - Total               |            | 44%        | 44%     | 44%     | 63%     | 69%     | 69%     | 69%     | 69%     | 10%                    |
|   | Analitos Marcadores   | Vanádio    | ●          | ●       | ●       | ●       | ●       | ●       | ●       | ●       | -                      |
|   |   | Crômio     | ●          | ●       | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -                      |
|   |   | Manganês   | -          | -       | ●       | -       | ●       | ●       | ●       | ●       | ●                      |
|   |   | Ferro      | -          | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -                      |
|   |   | Níquel     | -          | -       | ●       | ●       | -       | -       | -       | -       | ●                      |
|   |   | Tungstênio | -          | ●       | ●       | ●       | -       | -       | -       | -       | -                      |
| Quantificação dentro de Especificação - Analitos Marcadores |   | 33%        | 50%        | 67%     | 50%     | 33%     | 33%     | 33%     | 33%     | 33%     |                        |
| Z12CNDV12   | Quantificação dentro de Especificação - Total               |            | 44%        | 44%     | 38%     | 50%     | 75%     | 75%     | 69%     | 69%     | 17%                    |
|   | Analitos Marcadores   | Vanádio    | ●          | ●       | ●       | ●       | ●       | ●       | ●       | ●       | -                      |
|   |   | Crômio     | ●          | ●       | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -                      |
|   |   | Manganês   | -          | -       | ●       | ●       | ●       | ●       | -       | -       | ●                      |
|   |   | Ferro      | -          | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -                      |
|   |   | Níquel     | -          | -       | ●       | ●       | -       | -       | -       | -       | ●                      |
|   |   | Molibdênio | -          | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -                      |
| Quantificação dentro de Especificação - Analitos Marcadores |   | 33%        | 33%        | 50%     | 50%     | 33%     | 33%     | 17%     | 17%     | 33%     |                        |
| M50   | Quantificação dentro de Especificação - Total               |            | 50%        | 50%     | 56%     | 50%     | 81%     | 81%     | 81%     | 81%     | 24%                    |
|   | Analitos Marcadore  | Vanádio    | ●          | ●       | ●       | ●       | ●       | ●       | ●       | ●       | ●                      |
|   |   | Crômio     | ●          | ●       | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -                      |
|   |   | Ferro      | -          | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -                      |
|   |   | Molibdênio | -          | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -                      |
| Quantificação dentro de Especificação - Analitos Marcadores |   | 50%        | 50%        | 25%     | 25%     | 25%     | 25%     | 25%     | 25%     | 25%     |                        |
| M50 NIL   | Quantificação dentro de Especificação - Total               |            | 44%        | 56%     | 38%     | 25%     | 81%     | 81%     | 69%     | 69%     | 24%                    |
|   | Analitos Marcadores   | Silício    | -          | -       | ●       | -       | -       | -       | -       | -       | -                      |
|   |   | Vanádio    | ●          | ●       | -       | -       | ●       | ●       | -       | -       | ●                      |
|   |   | Crômio     | -          | ●       | -       | -       | ●       | ●       | -       | -       | -                      |
|   |   | Manganês   | -          | -       | ●       | ●       | ●       | ●       | ●       | ●       | ●                      |
|   |   | Ferro      | -          | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -                      |
|   |   | Níquel     | ●          | ●       | -       | -       | -       | -       | -       | -       | ●                      |
|   |   | Molibdênio | -          | ●       | ●       | ●       | ●       | ●       | ●       | ●       | ●                      |
|   | Quantificação dentro de Especificação - Analitos Marcadores |            | 29%        | 57%     | 43%     | 29%     | 57%     | 57%     | 29%     | 29%     | 57%                    |
| AISI 321  | Quantificação dentro de Especificação - Total               |            | 38%        | 38%     | 38%     | 44%     | 63%     | 63%     | 63%     | 63%     | 21%                    |
|   | Analitos Marcadores   | Silício    | -          | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -       | ●                      |
|   |   | Crômio     | -          | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -       | ●                      |
|   |   | Ferro      | ●          | ●       | ●       | ●       | -       | -       | -       | -       | ●                      |
|   |   | Níquel     | -          | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -       | ●                      |
| Quantificação dentro de Especificação - Analitos Marcadores |   | 25%        | 25%        | 25%     | 25%     | 0%      | 0%      | 0%      | 0%      | 100%    |                        |



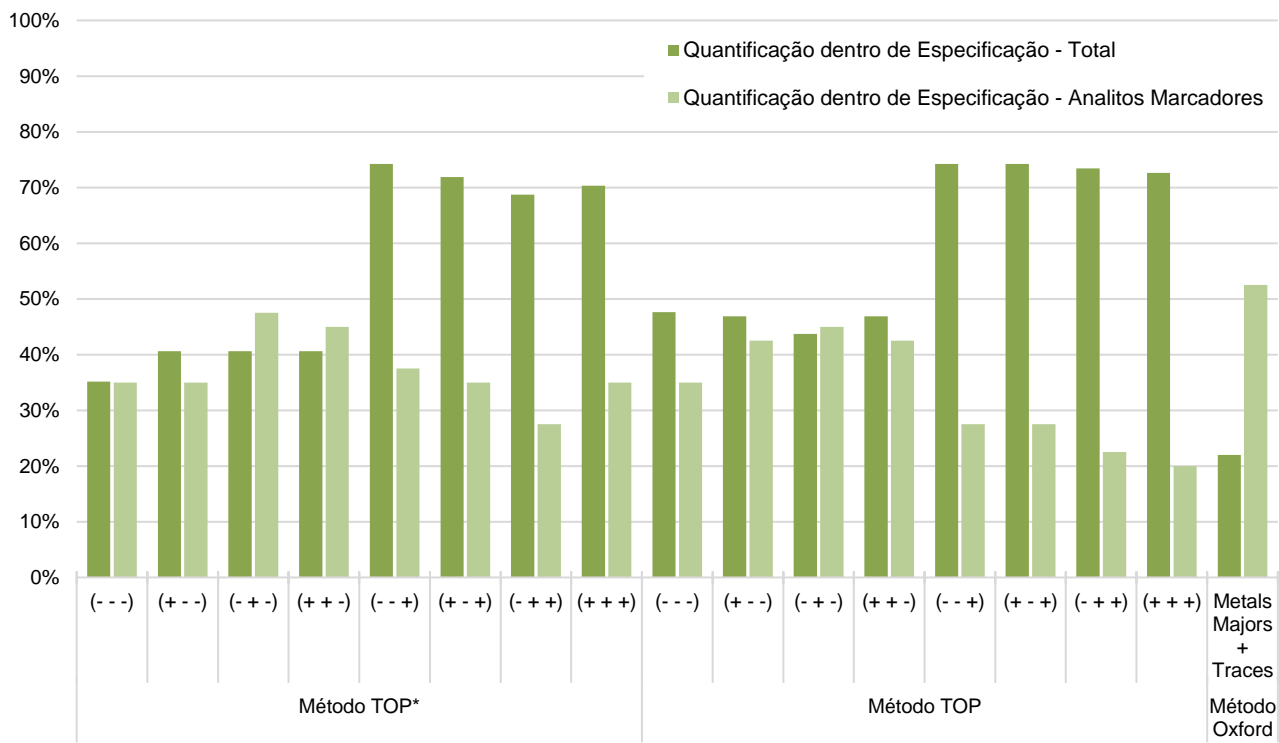


Figura B.1: Quantificações dentro de especificação no grupo de aços analisados.

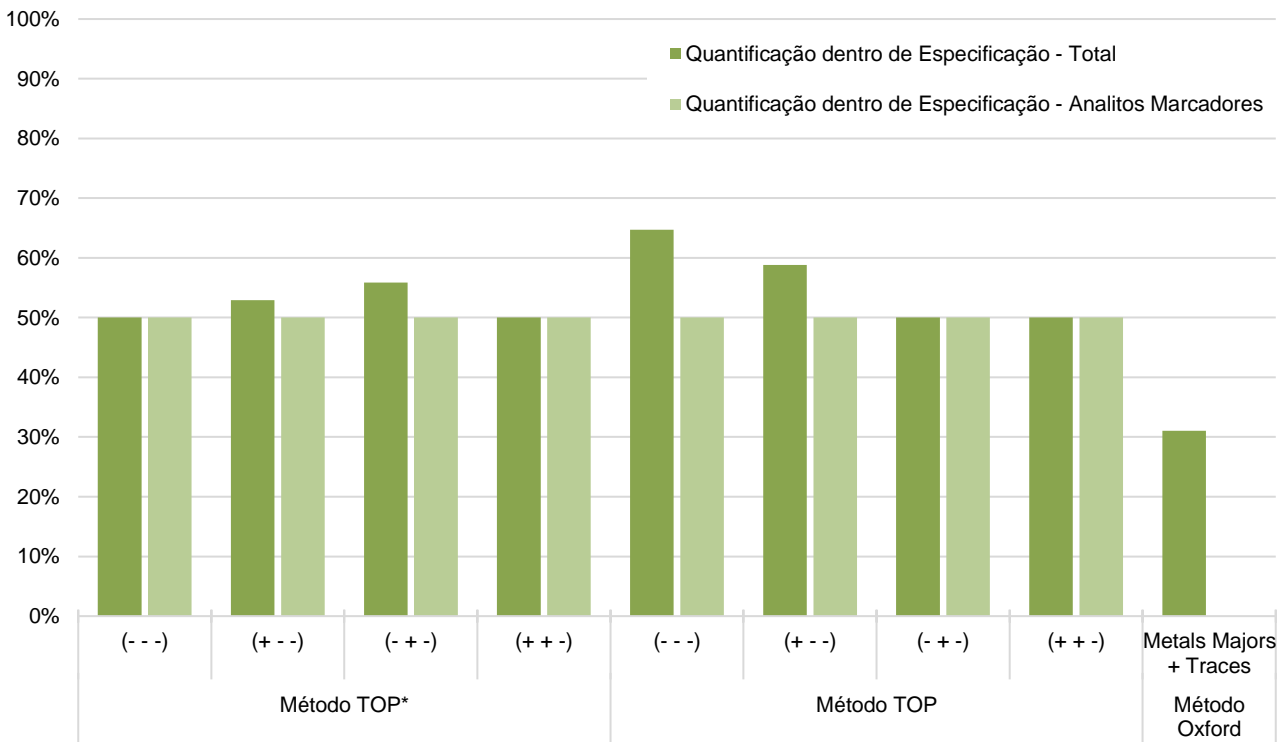


Figura B.2: Quantificações dentro de especificação no grupo de ligas de cobre analisadas.



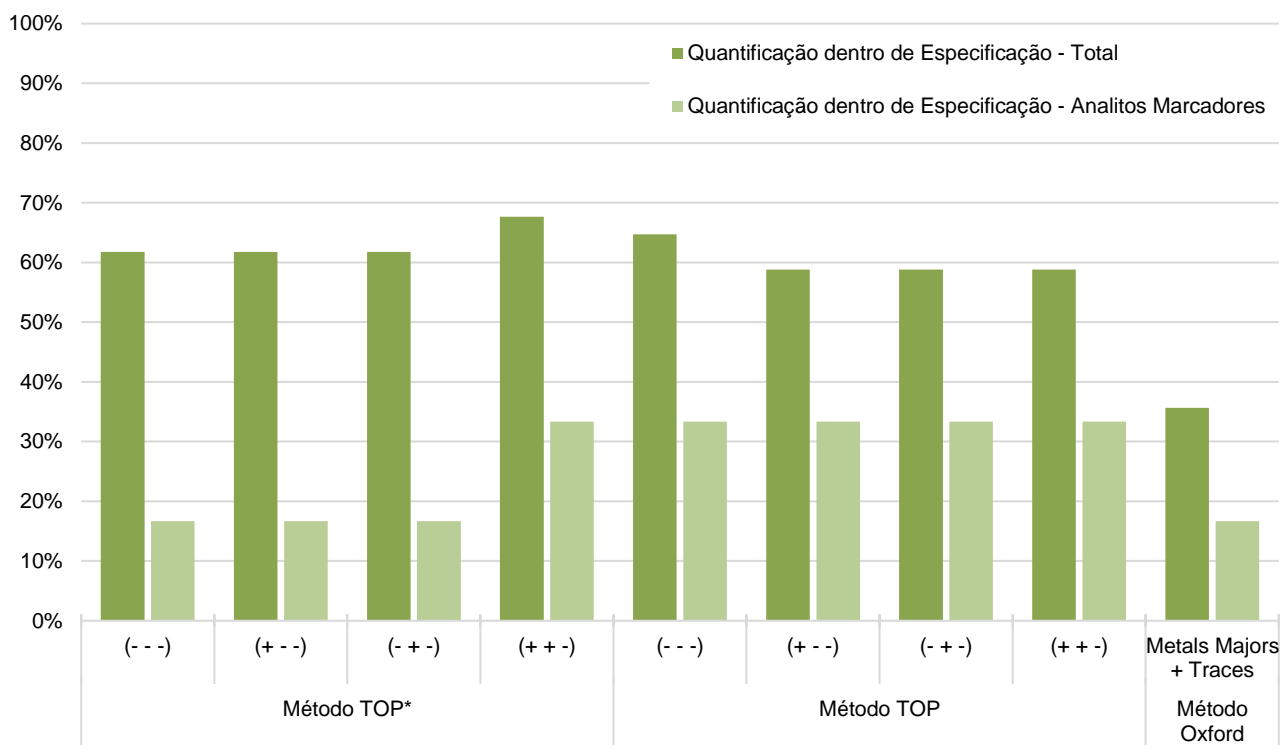


Figura B.3: Quantificações dentro de especificação no grupo de ligas de alumínio analisadas.



## Apêndice C: COMPOSIÇÕES PARA VALIDAÇÃO DE NOVO PROCEDIMENTO

Para a validação dos procedimentos sugeridos nesta dissertação, constituiu-se um grupo de amostras diferente do utilizado no estudo de seleção do melhor método de análise quantitativa. O grupo de amostras de validação é constituído por 11 partículas cuja liga é conhecida. Nestas 11 partículas constam 8 aços, 1 cobre, 1 alumínio e 1 partícula de prata. Estas partículas foram analisadas segundo o novo procedimento e o inscrito no MPS. Ao resultado de cada análise, presentes nas Tabelas C.1 a C.3, num total de 22 análises, foi atribuído um código de letras para, após a análise das quantificações e identificação das ligas por parte dos analistas Fisico-químicos, se corresponder cada conjunto de quantificações com a respetiva liga (teste cego).

Tabela C.1: Comparação de composições por procedimento e por tipo de liga – Aços (I)

| Analitos  | AISI 52100        |                       | AISI 9315         |                       | AISI 410          |                       | AISI 321          |                       |
|-----------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|
|           | Novo Procedimento | Procedimento em vigor | Novo Procedimento | Procedimento em vigor | Novo Procedimento | Procedimento em vigor | Novo Procedimento | Procedimento em vigor |
| <b>Mg</b> | 251 ppm           | 3,25 Wt %             | 930 ppm           | 1,82 Wt %             | 0 Wt %            | 0 Wt %                | 198 ppm           | 2,89 Wt %             |
| <b>Al</b> | 0 Wt %            | 1,66 Wt %             | 609 ppm           | 3,75 Wt %             | 765 ppm           | 5,06 Wt %             | 152 ppm           | 1,24 Wt %             |
| <b>Si</b> | 0 Wt %            | 0,84 Wt %             | 0 Wt %            | 0 Wt %                | 354 ppm           | 0,84 Wt %             | 63 ppm            | 0,51 Wt %             |
| <b>Ti</b> | 80 ppm            | 0,13 Wt %             | 3 ppm             | 882 ppm               | 19 ppm            | 0,15 Wt %             | 125 ppm           | 921 ppm               |
| <b>V</b>  | 390 ppm           | 230 ppm               | 0 Wt %            | 232 ppm               | 370 ppm           | 82 ppm                | 0 Wt %            | 150 ppm               |
| <b>Cr</b> | 1,38 Wt %         | 1,49 Wt %             | 1,29 Wt %         | 1,27 Wt %             | 13,01 Wt %        | 12,58 Wt %            | 18,18 Wt %        | 17,10 Wt %            |
| <b>Mn</b> | 0,40 Wt %         | 0,31 Wt %             | 0,26 Wt %         | 0,38 Wt %             | 0,74 Wt %         | 0,30 Wt %             | 1,18 Wt %         | 0,34 Wt %             |
| <b>Fe</b> | 97,87 Wt %        | 84,64 Wt %            | 97,77 Wt %        | 87,11 Wt %            | 86,00 Wt %        | 78,59 Wt %            | 79,90 Wt %        | 60,67 Wt %            |
| <b>Co</b> | 0 Wt %            | 0,59 Wt %             | 0 Wt %            | 0,29 Wt %             | 0 Wt %            | 0,25 Wt %             | 0 Wt %            | 0,54 Wt %             |
| <b>Ni</b> | 53 ppm            | 0,46 Wt %             | 637 ppm           | 2,70 Wt %             | 92 ppm            | 0,37 Wt %             | 0,16 Wt %         | 7,27 Wt %             |
| <b>Cu</b> | 338 ppm           | 1,95 Wt %             | 78 ppm            | 0,61 Wt %             | 70 ppm            | 0,51 Wt %             | 342 ppm           | 3,21 Wt %             |
| <b>Zn</b> | 241 ppm           | 1,7 Wt %              | 74 ppm            | 0,56 Wt %             | 29 ppm            | 0,27 Wt %             | 211 ppm           | 1,89 Wt %             |
| <b>Mo</b> | 0,18 Wt %         | 0,14 Wt %             | 0,43 Wt %         | 0,41 Wt %             | 697 ppm           | 490 ppm               | 0,41 Wt %         | 0,29 Wt %             |
| <b>W</b>  | 48 ppm            | 0 Wt %                | 3 ppm             | 0 Wt %                | 11 ppm            | 222 ppm               | 52 ppm            | 0 Wt %                |
| <b>Nb</b> | 0 Wt %            | 0,15 Wt %             | 17 ppm            | 306 ppm               | 0 Wt %            | 255 ppm               | 0 Wt %            | 0,39 Wt %             |
| <b>Ag</b> | 188 ppm           | - -                   | 90 ppm            | - -                   | 30 ppm            | - -                   | 279 ppm           | - -                   |
| <b>Sn</b> | 109 ppm           | 1,01 Wt %             | 63 ppm            | 0,40 Wt %             | 31 ppm            | 0,19 Wt %             | 235 ppm           | 1,26 Wt %             |

Tabela C.2: Comparação de composições por procedimento e por tipo de liga – Aços (II)

| Analitos  | M50               |                       | 17-4 PH           |                       | JETHETE M152      |                       |
|-----------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|
|           | Novo Procedimento | Procedimento em vigor | Novo Procedimento | Procedimento em vigor | Novo Procedimento | Procedimento em vigor |
| <b>Mg</b> | 347 ppm           | 2,44 Wt %             | 0 Wt%             | 49 ppm                | 966 ppm           | 1,64 Wt %             |
| <b>Al</b> | 410 ppm           | 2,10 Wt %             | 0,13 Wt%          | 16 ppm                | 728 ppm           | 2,13 Wt %             |
| <b>Si</b> | 6 ppm             | 0 Wt %                | 0,15 Wt%          | 17 ppm                | 0 Wt %            | 0 Wt %                |
| <b>Ti</b> | 15 ppm            | 0,13 Wt %             | 0 Wt%             | 10 ppm                | 15 ppm            | 318 ppm               |
| <b>V</b>  | 1,03 Wt %         | 0,91 Wt %             | 0 Wt%             | 0 Wt %                | 0,26 Wt %         | 0,26 Wt %             |
| <b>Cr</b> | 3,75 Wt %         | 3,83 Wt %             | 15,32 Wt%         | 698 ppm               | 10,39 Wt %        | 10,60 Wt %            |
| <b>Mn</b> | 0,28 Wt %         | 0,33 Wt %             | 3,32 Wt%          | 508 ppm               | 0,74 Wt %         | 0,51 Wt %             |
| <b>Fe</b> | 90,38 Wt %        | 83,18 Wt %            | 77,86 Wt%         | 0,17 Wt %             | 86,78 Wt %        | 79,23 Wt %            |
| <b>Co</b> | 0 Wt %            | 0,23 Wt %             | 80 ppm            | 0,69 Wt %             | 0 Wt %            | 0,33 Wt %             |
| <b>Ni</b> | 79 ppm            | 0,32 Wt %             | 0,13 Wt%          | 3,05 Wt %             | 527 ppm           | 2,44 Wt %             |
| <b>Cu</b> | 65 ppm            | 0,4 Wt %              | 0,52 Wt%          | 19,66 Wt %            | 99 ppm            | 0,44 Wt %             |
| <b>Zn</b> | 95 ppm            | 0,69 Wt %             | 0,24 Wt%          | 18,37 Wt %            | 80 ppm            | 0,44 Wt %             |
| <b>Mo</b> | 4,45 Wt %         | 3,51 Wt %             | 1,67 Wt%          | 1,28 Wt %             | 1,57 Wt %         | 1,04 Wt %             |
| <b>W</b>  | 20 ppm            | 965 ppm               | 0 Wt%             | 0 Wt %                | 12 ppm            | 357 ppm               |
| <b>Nb</b> | 8 ppm             | 286 ppm               | 0 Wt%             | 0,96 Wt %             | 0 Wt %            | 24 ppm                |
| <b>Ag</b> | 73 ppm            | - -                   | 0,41 Wt%          | - -                   | 105 ppm           | - -                   |
| <b>Sn</b> | 29 ppm            | 0,17 Wt %             | 0,24 Wt%          | 34,95 Wt %            | 34 ppm            | 0,29 Wt %             |

Tabela C.3: Comparação de composições por procedimento e por tipo de liga – alumínio, cobre e prata

| Analitos  | AS7G06            |                       | Al2024 – T3       |                       | C11000            |                       | Prata             |                       |
|-----------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|
|           | Novo Procedimento | Procedimento em vigor | Novo Procedimento | Procedimento em vigor | Novo Procedimento | Procedimento em vigor | Novo Procedimento | Procedimento em vigor |
| <b>Mg</b> | 1,39 Wt %         | 0,24 Wt %             | 0,32 Wt %         | 1,70 Wt %             | 0,54 Wt %         | 0,89 Wt %             | 0 Wt %            | 17,18 Wt %            |
| <b>Al</b> | 92,82 Wt %        | 86,70 Wt %            | 95,68 Wt %        | 13,24 Wt %            | 0,23 Wt %         | 1,77 Wt %             | 0 Wt %            | 11,16 Wt %            |
| <b>Si</b> | 4,32 Wt %         | 12,19 Wt %            | 0 Wt %            | 4,08 Wt %             | 40 ppm            | 98 ppm                | 0,13 Wt %         | 10,22 Wt %            |
| <b>Ti</b> | 0,36 Wt %         | 0,18 Wt %             | 392 ppm           | 2,04 Wt %             | 0 Wt %            | 45 ppm                | 327 ppm           | 0,94 Wt %             |
| <b>V</b>  | 423 ppm           | 82 ppm                | 177 ppm           | 0 Wt %                | 0 Wt %            | 87 ppm                | 0,30 Wt %         | 620 ppm               |
| <b>Cr</b> | 129 ppm           | 84 ppm                | 1 ppm             | 0,14 Wt %             | 91 ppm            | 85 ppm                | 0,40 Wt %         | 0 Wt %                |
| <b>Mn</b> | 0,14 Wt %         | 96 ppm                | 0,48 Wt %         | 0,45 Wt %             | 99 ppm            | 43 ppm                | 0,91 Wt %         | 0 Wt %                |
| <b>Fe</b> | 0,41 Wt %         | 0,44 Wt %             | 0,19 Wt %         | 0,68 Wt %             | 563 ppm           | 364 ppm               | 0,60 Wt %         | 0,83 Wt %             |
| <b>Co</b> | 98 ppm            | 0 Wt %                | 15 ppm            | 0 Wt %                | 93 ppm            | 156 ppm               | 134 ppm           | 0 Wt %                |
| <b>Ni</b> | 64 ppm            | 60 ppm                | 44 ppm            | 0,97 Wt %             | 0 Wt %            | 0 Wt %                | 52 ppm            | 0,51 Wt %             |
| <b>Cu</b> | 0,14 Wt %         | 343 ppm               | 2,86 Wt %         | 21,33 Wt %            | 98,24 Wt %        | 92,63 Wt %            | 823 ppm           | 2,98 Wt %             |
| <b>Zn</b> | 0,12 Wt %         | 382 ppm               | 0,27 Wt %         | 9,58 Wt %             | 0 Wt %            | 0,12 Wt %             | 574 ppm           | 2,16 Wt %             |
| <b>Mo</b> | 67 ppm            | 53 ppm                | 56 ppm            | 0,72 Wt %             | 97 ppm            | 441 ppm               | 261 ppm           | 0,22 Wt %             |
| <b>W</b>  | 226 ppm           | 0 Wt %                | 0 Wt %            | 1,63 Wt %             | 0,10 Wt %         | 0 Wt %                | 119 ppm           | 0 Wt %                |
| <b>Nb</b> | 0 Wt %            | 7 ppm                 | 0 Wt %            | 0,48 Wt %             | 587 ppm           | 0 Wt %                | 0 Wt %            | 0,39 Wt %             |
| <b>Ag</b> | 0,10 Wt %         | - -                   | 605 ppm           | - -                   | 0,55 Wt %         | - -                   | 97,43 Wt %        | - -                   |
| <b>Sn</b> | 958 ppm           | 151 ppm               | 670 ppm           | 24,94 Wt %            | 0,18 Wt %         | 0,14 Wt %             | 0 Wt %            | 0 Wt %                |

## Apêndice D: CÁLCULO DE LIMITES DE DETEÇÃO INSTRUMENTAL

Os limites de detecção instrumental tomam a forma de intervalos pois calcularam-se segundo a referência [83], para analitos marcadores, com limites superiores e inferiores de especificação definidos (Tabela D.1).

Tabela D.1: Cálculo detalhado dos Limites de Detecção Instrumental (tempo de varrimento longo: 240 / 120 segundos)

| Ligas Metálicas | Analitos Marcadores             | Mg         | Al         | Si          | V                  | Cr                 | Mn                 | Fe                 | Ni                 | Cu                 | Zn          | Mo                 | W                  |
|-----------------|---------------------------------|------------|------------|-------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------|--------------------|--------------------|
| 17-4 PH         | Linhas Características          | K 1,25 keV | K 1,49 keV | K 1,74 keV  | Kα 4,95 keV        | Kα 5,42 keV        | Kα 5,90 keV        | Kα 6,40 keV        | Kα 7,48 keV        | Kα 8,05 keV        | Kα 8,64 keV | Kα 17,48 keV       | Lβ 9,67 keV        |
|                 | Intensidade do Pico (cps)       |            |            |             |                    | 25                 |                    | 98                 | 4                  | 5                  |             |                    |                    |
|                 | Intensidade do Background (cps) |            |            |             |                    | 0,5                |                    | 1                  | 1                  | 1                  |             |                    |                    |
|                 | Intervalo de Concentração (Wt%) |            |            |             |                    | 15,00 - 17,50      |                    | 69,41 - 79,00      | 3,00 - 5,00        | 3,00 - 5,00        |             |                    |                    |
|                 | Tempo de Medição (s)            |            |            |             |                    | 60                 |                    | 60                 | 60                 | 60                 |             |                    |                    |
| AISI 52100      | IDL (Wt%)                       |            |            |             |                    | <b>0,37 - 0,43</b> |                    | <b>0,61 - 0,69</b> | <b>0,85 - 1,41</b> | <b>0,64 - 1,06</b> |             |                    |                    |
|                 | Intensidade do Pico (cps)       |            |            | 0           |                    | 2                  | 1                  | 106                |                    |                    |             |                    |                    |
|                 | Intensidade do Background (cps) |            |            | 0           |                    | 0,5                | 0,5                | 1                  |                    |                    |             |                    |                    |
|                 | Intervalo de Concentração (Wt%) |            |            | 0,15 - 0,35 |                    | 1,35 - 1,6         | 0,25 - 0,45        | 95,81 - 97,32      |                    |                    |             |                    |                    |
|                 | Tempo de Medição (s)            |            |            | 60          |                    | 60                 | 60                 | 60                 |                    |                    |             |                    |                    |
| 40CDV12         | IDL (Wt%)                       |            |            | Indeterm.   |                    | <b>0,54 - 0,64</b> | <b>0,30 - 0,54</b> | <b>0,77 - 0,79</b> |                    |                    |             |                    |                    |
|                 | Intensidade do Pico (cps)       |            |            |             | 1                  | 6                  | 2                  | 126                |                    |                    |             | 14                 |                    |
|                 | Intensidade do Background (cps) |            |            |             | 0,5                | 1                  | 1                  | 1                  |                    |                    |             | 9                  |                    |
|                 | Intervalo de Concentração (Wt%) |            |            |             | 0,15 - 0,25        | 3,00 - 3,50        | 0,40 - 0,70        | 93,56 - 95,30      |                    |                    |             | 0,80 - 1,10        |                    |
|                 | Tempo de Medição (s)            |            |            |             | 60                 | 60                 | 60                 | 60                 |                    |                    |             | 60                 |                    |
| E-Z20WC10       | IDL (Wt%)                       |            |            |             | <b>0,18 - 0,30</b> | <b>0,51 - 0,59</b> | <b>0,34 - 0,59</b> | <b>0,64 - 0,65</b> |                    |                    |             | <b>0,41 - 0,56</b> |                    |
|                 | Intensidade do Pico (cps)       |            |            |             | 1                  | 2                  | 1                  | 58                 | 1                  |                    |             |                    | 3                  |
|                 | Intensidade do Background (cps) |            |            |             | 0,5                | 0,5                | 0,5                | 1                  | 0,5                |                    |             |                    | 0,5                |
|                 | Intervalo de Concentração (Wt%) |            |            |             | 0,35 - 0,50        | 2,75 - 3,25        | 0,20 - 0,40        | 84,10 - 86,70      | 0,50 - 0,90        |                    |             |                    | 9,50 - 10,50       |
|                 | Tempo de Medição (s)            |            |            |             | 60                 | 60                 | 60                 | 60                 | 60                 |                    |             |                    | 60                 |
| Z12CNDV12       | IDL (Wt%)                       |            |            |             | <b>0,42 - 0,60</b> | <b>1,10 - 1,30</b> | <b>0,24 - 0,48</b> | <b>1,25 - 1,29</b> | <b>0,60 - 1,08</b> |                    |             |                    | <b>2,28 - 2,52</b> |
|                 | Intensidade do Pico (cps)       |            |            |             | 0                  | 5                  | 1                  | 27                 | 1                  |                    |             | 13                 |                    |
|                 | Intensidade do Background (cps) |            |            |             | 0                  | 0,5                | 0,5                | 0,5                | 0                  |                    |             | 10                 |                    |
|                 | Intervalo de Concentração (Wt%) |            |            |             | 1,13 - 1,33        | 11,00 - 12,50      | 0,50 - 0,90        | 80,10 - 84,66      | 2,00 - 3,00        |                    |             | 1,50 - 2,00        |                    |
|                 | Tempo de Medição (s)            |            |            |             | 60                 | 60                 | 60                 | 60                 | 60                 |                    |             | 60                 |                    |
| M50             | IDL (Wt%)                       |            |            |             | Indeterm.          | <b>1,47 - 1,67</b> | <b>0,60 - 1,08</b> | <b>1,81 - 1,92</b> | <b>0,00 - 0,00</b> |                    |             | <b>1,34 - 1,79</b> |                    |
|                 | Intensidade do Pico (cps)       |            |            |             | 2                  | 10                 |                    | 194                |                    |                    |             | 42                 |                    |
|                 | Intensidade do Background (cps) |            |            |             | 1                  | 1                  |                    | 1,5                |                    |                    |             | 11                 |                    |
|                 | Intervalo de Concentração (Wt%) |            |            |             | 0,90 - 1,10        | 3,75 - 4,25        |                    | 87,92 - 90,58      |                    |                    |             | 4,00 - 4,50        |                    |
|                 | Tempo de Medição (s)            |            |            |             | 60                 | 60                 |                    | 60                 |                    |                    |             | 60                 |                    |
| M50 NIL         | IDL (Wt%)                       |            |            |             | <b>0,76 - 0,93</b> | <b>0,35 - 0,40</b> |                    | <b>0,47 - 0,49</b> |                    |                    |             | <b>0,36 - 0,41</b> |                    |
|                 | Intensidade do Pico (cps)       |            |            |             | 2                  | 6                  | 2                  | 114                | 2                  |                    |             | 35                 |                    |
|                 | Intensidade do Background (cps) |            |            |             | 0,5                | 1                  | 1                  | 1                  | 0,5                |                    |             | 11                 |                    |
|                 | Intervalo de Concentração (Wt%) |            |            |             | 1,13 - 1,33        | 4,00 - 4,25        | 0,15 - 0,35        | 85,05 - 87,31      | 3,20 - 3,60        |                    |             | 4,00 - 4,50        |                    |
|                 | Tempo de Medição (s)            |            |            |             | 60                 | 60                 | 60                 | 60                 | 60                 |                    |             | 60                 |                    |
| AISI 321        | IDL (Wt%)                       |            |            |             | <b>0,45 - 0,53</b> | <b>0,68 - 0,72</b> | <b>0,13 - 0,30</b> | <b>0,64 - 0,66</b> | <b>1,28 - 1,44</b> |                    |             | <b>0,47 - 0,53</b> |                    |
|                 | Intensidade do Pico (cps)       |            |            |             | 0                  | 11                 |                    | 35                 | 4                  |                    |             |                    |                    |
|                 | Intensidade do Background (cps) |            |            |             | 0                  | 0,5                |                    | 0,5                | 0,5                |                    |             |                    |                    |
|                 | Intervalo de Concentração (Wt%) |            |            |             | 0,25 - 1,00        | 17,00 - 19,00      |                    | 63,55 - 73,75      | 9,00 - 12,00       |                    |             |                    |                    |
|                 | Tempo de Medição (s)            |            |            |             | 60                 | 60                 |                    | 60                 | 60                 |                    |             |                    |                    |
| C11000          | IDL (Wt%)                       |            |            | Indeterm.   |                    | <b>0,97 - 1,09</b> |                    | <b>1,11 - 1,28</b> | <b>1,54 - 2,06</b> |                    |             |                    |                    |
|                 | Intensidade do Pico (cps)       |            |            |             |                    |                    |                    |                    |                    | 369                |             |                    |                    |
|                 | Intensidade do Background (cps) |            |            |             |                    |                    |                    |                    |                    | 5                  |             |                    |                    |
|                 | Intervalo de Concentração (Wt%) |            |            |             |                    |                    |                    |                    |                    | 99,9 - 100         |             |                    |                    |
|                 | Tempo de Medição (s)            |            |            |             |                    |                    |                    |                    |                    | 240                |             |                    |                    |
| C17200          | IDL (Wt%)                       |            |            |             |                    |                    |                    |                    |                    | <b>0,26 - 0,26</b> |             |                    |                    |
|                 | Intensidade do Pico (cps)       |            |            |             |                    |                    |                    |                    |                    | 773                |             |                    |                    |
|                 | Intensidade do Background (cps) |            |            |             |                    |                    |                    |                    |                    | 12,5               |             |                    |                    |
|                 | Intervalo de Concentração (Wt%) |            |            |             |                    |                    |                    |                    |                    | 97,00 - 99,80      |             |                    |                    |
|                 | Tempo de Medição (s)            |            |            |             |                    |                    |                    |                    |                    | 240                |             |                    |                    |
| Al2024 - T3     | IDL (Wt%)                       |            |            |             |                    |                    |                    |                    |                    | <b>0,19 - 0,20</b> |             |                    |                    |
|                 | Intensidade do Pico (cps)       |            |            |             |                    |                    | 1                  |                    |                    | 11                 |             |                    |                    |
|                 | Intensidade do Background (cps) |            |            |             |                    |                    | 0,5                |                    |                    | 2                  |             |                    |                    |
|                 | Intervalo de Concentração (Wt%) |            |            |             |                    |                    | 0,30 - 0,90        |                    |                    | 3,80 - 4,90        |             |                    |                    |
|                 | Tempo de Medição (s)            |            |            |             |                    |                    | 240                |                    |                    | 240                |             |                    |                    |
| A82219          | IDL (Wt%)                       |            |            |             |                    |                    | <b>0,18 - 0,54</b> |                    |                    | <b>0,25 - 0,33</b> |             |                    |                    |
|                 | Intensidade do Pico (cps)       |            |            |             |                    |                    |                    |                    |                    |                    | 1           |                    |                    |
|                 | Intensidade do Background (cps) |            |            |             |                    |                    |                    |                    |                    |                    | 0,5         |                    |                    |
|                 | Intervalo de Concentração (Wt%) |            |            |             |                    |                    |                    |                    |                    |                    | 0,80 - 1,30 |                    |                    |
|                 | Tempo de Medição (s)            |            |            |             |                    |                    |                    |                    |                    |                    | 240         |                    |                    |
|                 | IDL (Wt%)                       |            |            |             |                    |                    |                    |                    |                    |                    |             | <b>0,48 - 0,78</b> |                    |
|                 | Intensidade do Pico (cps)       |            |            |             |                    |                    |                    |                    |                    |                    |             |                    |                    |
|                 | Intensidade do Background (cps) |            |            |             |                    |                    |                    |                    |                    |                    |             |                    |                    |
|                 | Intervalo de Concentração (Wt%) |            |            |             |                    |                    |                    |                    |                    |                    |             |                    |                    |
|                 | Tempo de Medição (s)            |            |            |             |                    |                    |                    |                    |                    |                    |             |                    |                    |



## Apêndice E: CÁLCULO DO VALOR DE ESPESSURA INFINITA

A espessura infinita é um pressuposto inerente aos métodos semi-quantitativos (métodos de Parâmetros Fundamentais). Este cálculo é importante no âmbito deste estudo pois não é possível garantir que as partículas libertadas pelos motores obedeçam a este requisito do método de quantificação, que assume que a radiação fluorescente emitida pela partícula não é função da espessura da partícula. Assim, a violação do pressuposto de espessura infinita dos métodos de parâmetros fundamentais, pode constituir uma causa para a ocorrência de erros na quantificação elementar.

Os dados que constam nas Tabelas E.1 a E.7, correspondem às parcelas (ou cálculos destas) da Equação (3.5) presente na página 28 desta dissertação. Na consulta e registo dos coeficientes de atenuação mássica (Tabela E.2), considerou-se a atenuação das linhas características  $K\beta$ , pois são as mais energéticas e constituem o pior caso do coeficiente de atenuação mássico. No caso do tungsténio, considerou-se a linha característica  $L\gamma$  que corresponde à linha mais energética na gama de energias do espectrómetro (0-40 keV). Na Tabela E.7, o valor de massa volúmica das ligas 40CDV12 e E-Z20WC10 corresponde, na realidade, às ligas AISI 4340 e AISI H21, respetivamente. Esta aproximação não tem muito erro associado já que, as composições das ligas são muito semelhantes.

Tabela E.1: Limites inferiores de especificação, por liga e para os seus analitos marcadores

| Analitos Marcadores | Ligas de Ferro |            |          |            |            |        |         |          | Ligas de Cobre |         | Ligas de Alumínio |         |
|---------------------|----------------|------------|----------|------------|------------|--------|---------|----------|----------------|---------|-------------------|---------|
|                     | 17-4 PH        | AISI 52100 | 40C DV12 | E-Z20 WC10 | Z12CN DV12 | M50    | M50 NIL | AISI 321 | C 11000        | C 17200 | Al 2024           | A 82219 |
| Mg                  |                |            |          |            |            |        |         |          |                |         | 1,20%             |         |
| Al                  |                |            |          |            |            |        |         |          |                |         | 90,70%            | 97,55%  |
| Si                  |                | 0,15%      |          |            |            |        | 0,10%   | 0,25%    |                |         |                   |         |
| V                   |                |            | 0,15%    | 0,35%      | 0,25%      | 0,90%  | 1,13%   |          |                |         |                   |         |
| Cr                  | 15,00%         | 1,35%      | 3,00%    | 2,75%      | 11,00%     | 3,75%  | 4,00%   | 17,00%   |                |         |                   |         |
| Mn                  |                | 0,25%      | 0,40%    | 0,20%      | 0,50%      |        | 0,15%   |          |                |         | 0,30%             |         |
| Fe                  | 69,41%         | 95,81%     | 93,56%   | 84,10%     | 80,10%     | 87,92% | 85,05%  | 63,55%   |                |         |                   |         |
| Ni                  | 3,00%          |            |          | 0,50%      | 2,00%      |        | 3,20%   | 9,00%    |                |         |                   |         |
| Cu                  | 3,00%          |            |          |            |            |        |         |          | 99,90%         | 97,00%  | 3,80%             |         |
| Zn                  |                |            |          |            |            |        |         |          |                |         |                   | 0,80%   |
| Mo                  |                |            | 0,80%    |            | 1,50%      | 4,00%  | 4,00%   |          |                |         |                   |         |
| W                   |                |            |          | 9,50%      |            |        |         |          |                |         |                   |         |

Tabela E.2: Coeficientes de atenuação mássicos ( $\mu/p$ ) ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) dos vários analitos marcadores, para cada valor de energia associado à radiação característica emitida [59]

|           | 1,302 keV (Mg) | 1,557 keV (Al) | 1,836 keV (Si) | 5,427 keV (V) | 5,947 keV (Cr) | 6,490 keV (Mn) | 7,058 keV (Fe) | 8,265 keV (Ni) | 8,905 keV (Cu) | 9,572 keV (Zn) | 11,284 keV (W) | 19,608 keV (Mo) |
|-----------|----------------|----------------|----------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
| <b>Mg</b> | 470,0          | 3788,5         | 2393,1         | 116,7         | 90,5           | 70,9           | 56,1           | 36,1           | 29,4           | 24,0           | 15,2           | 3,3             |
| <b>Al</b> | 500,0          | 450,0          | 2932,3         | 142,6         | 110,4          | 86,5           | 68,5           | 44,1           | 35,8           | 29,3           | 18,5           | 4,0             |
| <b>Si</b> | 778,1          | 483,1          | 311,3          | 180,6         | 139,9          | 109,7          | 86,8           | 55,9           | 45,4           | 37,1           | 23,5           | 5,0             |
| <b>V</b>  | 3352,5         | 2085,2         | 1346,1         | 75,8          | 491,3          | 385,9          | 306,1          | 197,9          | 161,0          | 131,9          | 83,7           | 18,2            |
| <b>Cr</b> | 3850,5         | 2397,9         | 1549,8         | 87,9          | 69,0           | 452,8          | 358,7          | 231,5          | 188,2          | 154,0          | 97,6           | 21,1            |
| <b>Mn</b> | 4258,0         | 2653,5         | 1716,2         | 97,7          | 76,7           | 60,9           | 386,5          | 250,1          | 203,6          | 166,9          | 106,0          | 23,1            |
| <b>Fe</b> | 4834,0         | 3017,9         | 1955,0         | 112,6         | 88,4           | 70,3           | 56,3           | 282,1          | 229,8          | 188,4          | 119,8          | 26,2            |
| <b>Ni</b> | 5481,6         | 3470,3         | 2277,2         | 142,7         | 112,9          | 90,3           | 72,9           | 48,7           | 286,5          | 235,0          | 149,7          | 32,9            |
| <b>Cu</b> | 5805,0         | 3673,1         | 2409,0         | 150,4         | 119,0          | 95,2           | 76,8           | 51,3           | 42,4           | 244,1          | 155,8          | 34,5            |
| <b>Zn</b> | 7099,6         | 4437,9         | 2878,2         | 167,0         | 131,3          | 104,4          | 83,7           | 55,3           | 45,5           | 37,6           | 170,9          | 38,0            |
| <b>Mo</b> | 2658,3         | 1733,6         | 1169,1         | 427,5         | 335,4          | 266,1          | 213,0          | 140,2          | 115,0          | 95,0           | 61,4           | 14,2            |
| <b>W</b>  | 2167,4         | 1510,2         | 1911,0         | 443,4         | 353,7          | 285,0          | 231,6          | 156,8          | 130,4          | 109,1          | 110,0          | 68,7            |

Tabela E.3: Coeficientes de atenuação mássicos ( $\mu/p$ ) ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) dos vários analitos marcadores, para a tensão associada aos diferentes perfis de varrimento [59]

|           | Tensão do Tubo de Raios-X |       |
|-----------|---------------------------|-------|
|           | 5 kV                      | 35 kV |
| <b>Mg</b> | 146,7                     | 0,6   |
| <b>Al</b> | 179,2                     | 0,8   |
| <b>Si</b> | 226,9                     | 1,0   |
| <b>V</b>  | 94,2                      | 3,7   |
| <b>Cr</b> | 109,2                     | 4,2   |
| <b>Mn</b> | 121,4                     | 4,7   |
| <b>Fe</b> | 139,7                     | 5,3   |
| <b>Ni</b> | 175,9                     | 6,7   |
| <b>Cu</b> | 185,5                     | 7,1   |
| <b>Zn</b> | 207,1                     | 7,8   |
| <b>Mo</b> | 531,2                     | 18,3  |
| <b>W</b>  | 542,9                     | 15,3  |



Tabela E.4: Coeficientes de atenuação mássicos ( $\mu/\rho$ ) ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) para as ligas metálicas em estudo, considerando apenas a atenuação da radiação incidente

| Tensão do Tubo de Raios-X | Ligas de Ferro |            |          |            |            |       |         |          | Ligas de Cobre |         | Ligas de Alumínio |         |
|---------------------------|----------------|------------|----------|------------|------------|-------|---------|----------|----------------|---------|-------------------|---------|
|                           | 17-4 PH        | AISI 52100 | 40C DV12 | E-Z20 WC10 | Z12CN DV12 | M50   | M50 NIL | AISI 321 | C 11000        | C 17200 | Al 2024           | A 82219 |
| 5 kV                      | 124,2          | 135,9      | 138,8    | 173,5      | 136,2      | 149,0 | 151,5   | 123,7    | 185,4          | 180,0   | 171,7             | 176,4   |
| 35 kV                     | 4,7            | 5,2        | 5,3      | 6,1        | 5,2        | 5,6   | 5,7     | 4,7      | 7,1            | 6,9     | 1,0               | 0,8     |

Tabela E.5: Correspondência entre os analitos marcadores e a tensão do tubo de raios-X aplicada para a leitura da linha característica, para efeitos de quantificação, de cada analito

| Analitos Marcadores | Linha Característica | Energia (keV) | Tensão do Tubo de Raios-X (kV) |
|---------------------|----------------------|---------------|--------------------------------|
| Mg                  | K                    | 1,302         | 5                              |
| Al                  | K                    | 1,557         | 5                              |
| Si                  | K                    | 1,836         | 5                              |
| V                   | K $\alpha$           | 5,427         | 35                             |
| Cr                  | K $\alpha$           | 5,947         | 35                             |
| Mn                  | K $\alpha$           | 6,490         | 35                             |
| Fe                  | K $\alpha$           | 7,058         | 35                             |
| Ni                  | K $\alpha$           | 8,265         | 35                             |
| Cu                  | K $\alpha$           | 8,905         | 35                             |
| Zn                  | K $\alpha$           | 9,572         | 35                             |
| Mo                  | K $\alpha$           | 19,608        | 35                             |
| W                   | K $\alpha$           | 11,284        | 35                             |

Tabela E.6: Coeficientes de atenuação mássicos ( $\mu/p$ ) ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ), por analito e para as ligas metálicas em estudo, considerando a atenuação da radiação incidente/excitante e da radiação emitida/fluorescente

| Analitos Marcadores | Ligas de Ferro |            |          |            |            |       |         |          | Ligas de Cobre |         | Ligas de Alumínio |         |
|---------------------|----------------|------------|----------|------------|------------|-------|---------|----------|----------------|---------|-------------------|---------|
|                     | 17-4 PH        | AISI 52100 | 40C DV12 | E-Z20 WC10 | Z12CN DV12 | M50   | M50 NIL | AISI 321 | C 11000        | C 17200 | Al 2024           | A 82219 |
| Mg                  |                |            |          |            |            |       |         |          |                |         | 864,2             |         |
| Al                  |                |            |          |            |            |       |         |          |                |         | 772,8             | 650,9   |
| Si                  |                | 2034,7     |          |            |            |       | 2014,0  | 1835,3   |                |         |                   |         |
| V                   |                |            | 117,1    | 146,5      | 114,9      | 125,6 | 127,8   |          |                |         |                   |         |
| Cr                  | 83,4           | 91,3       | 93,8     | 118,4      | 92,5       | 103,8 | 106,5   | 83,2     |                |         |                   |         |
| Mn                  |                | 78,9       | 87,6     | 106,7      | 118,3      |       | 101,7   |          |                |         | 84,2              |         |
| Fe                  | 102,1          | 65,1       | 72,5     | 87,6       | 97,1       | 79,9  | 82,9    | 108,3    |                |         |                   |         |
| Ni                  | 238,3          |            |          | 266,1      | 261,4      |       | 264,7   | 227,9    |                |         |                   |         |
| Cu                  | 202,4          |            |          |            |            |       |         |          | 49,4           | 48,0    | 36,1              |         |
| Zn                  |                |            |          |            |            |       |         |          |                |         |                   | 29,7    |
| Mo                  |                |            | 30,7     |            | 29,5       | 30,2  | 30,7    |          |                |         |                   |         |
| W                   |                |            |          | 121,3      |            |       |         |          |                |         |                   |         |

Tabela E.7: Massa volúmica ( $\rho$ ) ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) das ligas metálicas estudadas

| Ligas de Ferro |            |          |            |            |      |         |          | Ligas de Cobre |         | Ligas de Alumínio |         |
|----------------|------------|----------|------------|------------|------|---------|----------|----------------|---------|-------------------|---------|
| 17-4 PH        | AISI 52100 | 40C DV12 | E-Z20 WC10 | Z12CN DV12 | M50  | M50 NIL | AISI 321 | C 11000        | C 17200 | Al 2024           | A 82219 |
| 7,80           | 7,83       | 7,85     | 8,19       | 7,75       | 7,97 | 7,86    | 7,95     | 8,91           | 8,25    | 2,78              | 2,84    |